This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

BIOCHEM.
LIBRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann Fischer
Basel

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des	und	des
Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.		*Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.*
Band LXIX.		Band CI.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1849.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LXIX.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1849.

Chemistry Lib.

QD 1
J9
V. 69-70
CHEMISTRY LIBRARY
BIOCHEM. LIBRARY

Inhaltsanzeige des LXIX. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Untersuchung der ausgepreſsten Oele des weiſsen und schwarzen Senfsamens; von St. Darby 1

Ueber die Chlor und Brom enthaltenden Alkaloïde; von A. Laurent 8

Einiges über Albumin, Caseïn und Fibrin; von F. Bopp 16

Chemisch-physiologische Untersuchung einiger Stoffe aus der Familie der Menispermeen; von Dr. C. Bödeker 37

Vorläufige Notiz über die Bestandtheile der Epheusamen; von Prof. L. Posselt 62

Untersuchung einer neuen Sorte von Balsamum Copaivae; von Demselben 67

Ueber einige Verbindungen des Siliciums; von Isidor Pierre . . 73

Ueber Furfurol; von August Cahours 82

Untersuchung der Blutasche verschiedener Thiere; von Dr. med. F. Verdeil 89

Ueber die Bereitung der Schmelzfarben; von A. Wächter . . . 99

Notiz über eine Schwefelwasserstoff haltende Soolquelle; von Th. Bromeis in Marburg 115

Guanin, ein wesentlicher Bestandtheil gewisser Sekrete wirbelloser Thiere; von Dr. Gorup-Besanez u. Dr. Friedr. Will . . 117

M644298

Seite

Notiz über das Caffeïn; von F. Rochleder 120
Ueber das Asclepion; von Dr. C. List 125
Ueber das Gewebe an den ägyptischen Mumien; von James Thomson 128
Analyse der Krappsamenasche; von Dr. J. Schiel in Heidelberg . 143

Zweites Heft.

Einige Beobachtungen über Emulsin und dessen Zusammensetzung; von Buckland W. Bull 145
Untersuchung des Steinkohlentheers; von Charles Blachford Mansfield 162
Ueber zwei neue Verbindungen von Phosphorsäure mit Aether; von F. Vögeli 180
Vorläufige Mittheilung über das Vorkommen flüchtiger Säuren in der Fleischflüssigkeit; von Prof. Dr. Scherer 196
Ueber Caprylon; von G. Guckelberger 201
Ueber krystallisirte Phosphate von Kalkerde und von Manganoxydul; von Dr. C. Bödeker 206
Ueber die Bestimmung des Chroms; von Dr. H. Schwarz . . . 209
Untersuchungen über die Amylreihe; von Heinrich Medlock . . 214
Untersuchungen über die Einwirkung einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf einige organische Substanzen; von A. Cahours 230
Chemische Untersuchung der Mineralwasser von Cheltenham; von F. A. Abel und T. H. Rowney 246
Analyse eines Venensteins; von J. Schlofsberger 255

Drittes Heft.

Untersuchungen über die Elektrolyse organischer Verbindungen; von Dr. H. Kolbe 257
Ueber einige Verbindungen aus der Chinonreihe; von F. Wöhler . 294
Ueber die chlorhaltigen Zersetzungsproducte der Chinasäure; von Dr. G. Städeler 300

Seite

Ueber die Verwandlungsproducte der Milchsäure durch Chlor im Entstehungsmomente; von Demselben 333

Ueber die Analyse chlorhaltiger organischer Verbindungen; von Demselben 334

Beiträge zur Ernährungslehre; von W. Henneberg 336

Ueber die Einwirkung der Phosphorsäure auf Cholesterin; von Constantin Zwenger 347

Die Kartoffelkrankheit und ihre Beziehung zu den anorganischen Aschenbestandtheilen; von Fr. Griepenkerl 354

Aschenanalyse der Stängel und Blätter von Schnittsalat; von Demselben 360

Aschenanalyse der Runkelrübe (Beta cicla altissima); von Demselben 360

Ueber den Atakamit; von G. L. Ulex 361

Trennung von Antimon und Arsenik; von C. Ullgren 363

Bemerkungen zu dem gerichtlich-chemischen Verfahren bei Arsenik-Vergiftungen 364

Buttersäure in den Früchten des Seifenbaums (Sapindus saponaria); nebst einigen Bemerkungen über die flüchtigen Säuren der Tamarinden; von Dr. Gorup-Besanez 369

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXIX. Bandes erstes Heft.

Untersuchung der ausgepreſsten Oele des weiſsen und schwarzen Senfsamens;

von *St. Darby.*

Die Samen von *Sinapis nigra* und *alba* enthalten bekanntlich eine nicht unbeträchtliche Menge eines fetten, geruchlosen Oels, über dessen chemische Natur man bis jetzt kaum mehr wuſste, als daſs die darin enthaltenen fetten Säuren an Glyceryloxyd gebunden seyen. J. Fontanelle *) erhielt durch Auspressen des Senfsamens, worunter wahrscheinlich der von *Sinapis nigra* verstanden ist, $^1/_5$ seines Gewichts eines bernsteingelben, milden Oels, von 0,9202 spec. Gew., erst unter 0° erstarrend, in 4 Thln. Aether und 1000 Thln. Alkohol von 0,833 spec. Gew. löslich. Nach Henry und Garot ist darin ein festes, in weiſsen perlmutterglänzenden Blättern krystallisirendes Fett enthalten, welches bei 120° schmelze und durch Alkalien nicht verseift werde.

Die neueren Untersuchungen über die fetten Säuren und namentlich über die Reihe derselben, deren Constitution durch die Formel: $(CH)_n + O_4$ ausgedrückt wird, haben die darin noch vorhandenen Lücken beinahe ausgefüllt; seit der schönen Unter-

*) Berzel. Jahresbericht Bd. VI. S. 263.

suchung Gottlieb's über die Oelsäure der trocknenden Oele, der von Saalmüller über die Ricinölsäure, von Walter über die Moringasäure u. s. w. sind wir mit einer Anzahl von fetten Säuren bekannt geworden, die der obigen Reihe nicht angehören; sie enthalten weniger Wasserstoff- als Kohlenstoffatome; es scheint, dafs ihre Anzahl nicht geringer ist, als die der Säuren von der Reihe : $n\,(CH) + O_4$.

Die nachstehende Untersuchung des fetten Oels des schwarzen und weifsen Senfs, obwohl unvollständig und nicht erschöpfend in Betreff der darin enthaltenen flüssigen fetten Säure, weist, wie ich glaube, mit Bestimmtheit die Existenz einer neuen Säure nach, die in dieselbe Reihe gehört, wie die Oelsäure der nicht trocknenden Oele. — Ich habe diese Untersuchung auf die Veranlassung und unter der Leitung des Herrn Prof. Will ausgeführt.

Fettes Oel des weifsen Senfs.

Dasselbe war durch Auspressen der zerstofsenen und gelinde erwärmten Samen, der officinellen Sem. Erucae, erhalten. Es ist dünnflüssig, hell bernsteingelb, geruchlos und von mildem Geschmack; selbst bei starker Winterkälte wird es nicht fest, sondern nur dickflüssig und trübe. Beim Erhitzen in einer Proberöhre entwickelt sich Acroleïn, zum Beweis, dafs die darin enthaltenen fetten Säuren mit Glyceryloxyd verbunden sind.

Es wurde mit Aetznatronlauge erwärmt bis zur völligen Verseifung; die Seife war dann völlig löslich in Wasser, was der Angabe von Fontanelle, dafs das Oel ein festes, unverseifbares Fett enthalte, widerspricht. Die wässerige Lösung der Seife wurde mit Kochsalz versetzt, die ausgeschiedene Seife wieder in Wasser gelöst, mit Kochsalz abgeschieden und diefs noch einmal wiederholt, bis sie weifs und frei von Glycerin war. Die so gereinigte Seife lieferte nun durch Zersetzung mittelst verdünnter Salzsäure ein flüssiges Gemenge der fetten Säuren,

das nach sorgfältigem Waschen mit heifsem, zuerst säurehaltigem, dann reinem Wasser, durch Digestion mit feingeriebenem Bleioxyd im Wasserbad in die basischen Bleioxydverbindungen verwandelt wurde. Das so erhaltene Pflaster wurde mit Aether digerirt, solange dieser noch etwas aufnahm; der Rückstand wurde alsdann mit Salzsäure und Alkohol behandelt, das Chlorblei abfiltrirt, die alkoholische Lösung abdestillirt, und die rückständige Säure mit warmem Wasser gewaschen, bis die anhängende Salzsäure entfernt war und nun wiederholt aus Alkohol krystallisirt, bis sie vollkommen weifs war und einen constanten Schmelzpunct zeigte. Dieser liegt bei 34°, er veränderte sich auch bei sechsmaligem Umkrystallisiren nicht mehr. Die Säure wurde nun im Wasserbad geschmolzen und der beim Erkalten länger flüssig bleibende Theil von dem zuerst erstarrenden durch Abgiefsen getrennt. Der Schmelz- und Erstarrungspunct beider Portionen war vollkommen gleich. Beide schmolzen bei 34° und erstarrten bei 33° C. Die Säure krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in glänzenden Nadeln. Sie lieferte, vollkommen trocken, durch Verbrennung mit Kupferoxyd, folgende Resultate:

I. 0,293 Grm. gaben 0,836 Kohlensäure und 0,3335 Wasser.
II. 0,143 „ „ 0,4065 „ „ 0,167 „
III. 0,382 „ „ 1,083 „ „ 0,427 „

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	77,8	77,5	77,3
Wasserstoff	12,5	12,9	12,4
Sauerstoff	9,8	9,7	10,3
	100,0	100,0	100,0.

Mit Zugrundelegung des aus der Analyse des Silber-, Blei- und Barytsalzes hervorgehenden Atomgewichts berechnet sich demnach für die Zusammensetzung der festen fetten Säure des Oels der weifsen Senfsamen die Formel:

$C_{44}\ H_{42}\ O_4 = C_{44}\ H_{41}\ O_3,\ HO.$

Sie verlangt in 100 Theilen :

			berechnet
44 Aeq.	Kohlenstoff	264	78,1
42 „	Wasserstoff	42	12,4
4 „	Sauerstoff	32	9,5
		338	100,0.

Eine fette Säure von dieser Zusammensetzung bei einem Schmelzpunct von 34° C. war bisher nicht bekannt. Ich werde sie, da sie zuerst in dem Sem. Eruca der Officinen aufgefunden ist, *Erucasäure* nennen. Am nächsten steht sie der von Völker *) untersuchten *Behensäure*, wenn man die von Strecker an der Formel angebrachte Correction für die richtige hält. Darnach ist :

		Schmelzpunct
Behensäure	$= C_{44}\ H_{44}\ O_4$	76°
Erucasäure	$= C_{44}\ H_{42}\ O_4$	34°.

Erucasaures Silberoxyd; $C_{44}\ H_{41}\ O_3,\ AgO.$

Es wurde bereitet durch Fällen einer alkoholischen, mit Ammoniak übersättigten Auflösung der Erucasäure mit salpetersaurem Silberoxyd. Der bald sich dunkel färbende, käsige Niederschlag giebt nur dann constante Resultate, wenn er nach dem Waschen und Pressen zwischen Filtrirpapier im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wird :

0,420 Grm. hinterliefsen durch Glühen 0,110 metallisches Silber.

0,945 Grm. gaben 0,500 Silber.

Diefs entspricht :

			gefunden	
		berechnet	I.	II.
1 Aeq. Erucasäure	329	74,0	„	„
1 „ Silberoxyd	116	26,0	26,0	25,7.
$C_{44}\ H_{41}\ O_3,\ AgO$	= 445	100,0.		

*) Diese Annal. Bd. LXIV. S. 342.

Erucasaures Bleioxyd: C_{44} H_{41} O_3, PbO. — Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine Auflösung der Erucasäure in absolutem Alkohol mit trocknem kohlensaurem Natron erhitzt, bis ein neutrales Natronsalz gebildet war; die klare Lösung gab nun mit einer alkoholischen Auflösung von Bleizucker einen rein weifsen Niederschlag, der mit Alkohol gewaschen, zwischen Papier gepreſst und im luftleeren Raum sorgfältig getrocknet wurde:

0,283 Grm. gaben 0,619 Kohlensäure und 0,200 Wasser.
0,301 „ „ 0,112 schwefelsaures Bleioxyd.
0,377 „ „ 0,141 „ „

Diefs entspricht:

			berechnet	gefunden	
				I.	II.
44 Aeq.	Kohlenstoff	264	59,9	59,7	„
41 „	Wasserstoff	41	9,3	9,3	„
3 „	Sauerstoff	24	„	„	„
1 „	Bleioxyd	112	25,26	25,28	25,5
	C_{44} H_{41} O_3, PbO	441.			

Erucasaurer Baryt: C_{44} H_{41} O_3, BaO. — Die wie vorher bereitete Auflösung des Natronsalzes in absolutem Alkohol gab beim Vermischen mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Baryt einen weifsen flockigen Niederschlag von erucasaurem Baryt. Nach dem Trocknen im luftleeren Raum wurde er der Analyse unterworfen.

0,205 Grm. gaben 0,484 Kohlensäure und 0,192 Wasser.
0,597 Grm. gaben 0,172 schwefelsauren Baryt.

Diefs entspricht:

			berechnet	gefunden
44 Aeq.	Kohlenstoff	264	65,0	64,36
41 „	Wasserstoff	41	10,1	10,40
3 „	Sauerstoff	24	„	„
1 „	Baryt	76,6	18,8	18,9
	C_{44} H_{41} O_3, BaO	= 405,6.		

Um zu erfahren, ob die Samen des weifsen Senfs stets dieselbe feste fette Säure enthalten, verschaffte ich mir das ausgepreſste Oel von Samen aus einer anderen Quelle; ich erhielt auch hier eine Säure, deren Schmelzpunkt bei 34° C. lag und deren übrige Eigenschaften mit denen der Erucasäure ganz zusammenfielen.

Nach der Feststellung der Zusammensetzung der festen fetten Säure des Oels des weifsen Senfs ging ich über zu dem in Aether löslichen Theil der Bleiverbindung. Dieselbe wurde, nach der Verjagung des Aethers mit Salzsäure und Alkohol vermischt, das gefällte Chlorblei abfiltrirt, der Alkohol verdunstet und aus der rohen, durch Waschen von Salzsäure befreiten Oelsäure nach der von Gottlieb*) angegebenen Methode das Barytsalz dargestellt. Die Analyse dieses Barytsalzes lieferte Zahlen, die, was den Barytgehalt betrifft, nicht mit der Zusammensetzung des ölsauren Baryts übereinstimmen. Ich erhielt nämlich **) :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	60,57	61,2	»	»	»
Wasserstoff	9,81	9,76	»	»	»
Sauerstoff	»	»	»	»	»
Baryt	19,9	20,0	20,0	20,4	20,2.

Der Barytgehalt blieb constant, auch bei 6—7maligem Umkrystallisiren des Salzes. Am nächsten entsprechen diese Zahlen der Formel : $C_{38}\ H_{36}\ O_4$, BaO; diese verlangt :

---

*) Diese Annal. Bd. LVII. S. 41.

**) I. 0,248 Grm. lieferten 0,219 HO und 0,551 CO_2; 0,660 Grm. gaben 0,200 BaO, SO_3. II. 0,331 Grm. gaben 0,291 HO und 0,743 CO_2; 1,019 Grm. gaben 0,311 BaO, SO_3. III. 0,551 Grm. Salz gaben 0,166 BaO, SO_3. IV. 0,510 Grm. Salz gaben 0,159 BaO, SO_3. V. 0,366 Grm. Salz gaben 0,119 BaO, SO_3.

38	Aeq.	Kohlenstoff	228	61,2
36	„	Wasserstoff	36	9,6
4	„	Sauerstoff	32	8,8
1	„	Baryt	76,6	20,4
		$C_{38} H_{36} O_4$, BaO	372,6	100,0.

Der ölsaure Baryt, $C_{36} H_{33} O_3$, BaO verlangt 61,79 C, 9,4 H und 21,9 BaO; wir haben also eine Differenz von 2 pC. im Barytgehalt, die nach dem oben Angeführten entweder die Existenz einer neuen, von der Oelsäure der nicht trocknenden Oele verschiedenen Säure nachweist, oder eine Beimengung einer anderen Säure von höherem Atomgewicht, deren Bleisalz ebenfalls in Aether löslich ist. Ich mufs die Entscheidung späteren Forschungen anheimstellen.

Fettes Oel der Samen des schwarzen Senfs.

Durch ganz gleiche Behandlung des ausgepreſsten Oels der Samen von Sinapis nigra, wie das der Sem. Erucae, fand ich, dafs es drei fette Säuren enthält, nämlich Talgsäure, Erucasäure und eine flüssige fette Säure, die mit der eben erwähnten identisch zu seyn scheint, sofern das daraus bereitete Barytsalz auch nach wiederholtem Umkrystallisiren nur einen Barytgehalt von 20,4 pC. zeigte.

Das im Aether unlösliche Bleisalz enthält zwei feste fette Säuren, Talgsäure und Erucasäure, die durch Krystallisation von einander getrennt wurden.

Die zuerst auskrystallisirende Portion erlangte, nach öfterem Umkrystallisiren einen etwas über 70° C. liegenden Schmelzpunkt; sie erstarrte wieder bei 70° C.

Die Analyse des mit dieser Säure bereiteten Barytsalzes gab folgende Resultate *) :

*) Es lieferten nämlich : I. 0,166 Grm. Barytsalz 0,3695 CO_2 und 0,152 HO. II. 0,220 Grm. Barytsalz 0,492 CO_2 und 0,210 HO. 0,080 Grm. gaben 0,028 BaO, SO_3.

				berechnet	gefunden I.	gefunden II.
68	Aeq.	Kohlenstoff	408	61,08	60,68	60,95
66	„	Wasserstoff	66	9,90	10,10	10,50
5	„	Sauerstoff	40	„	„	„
2	„	Baryt	153,2	22,96	22,99	„

C_{68} H_{66} O_5, 2 BaO 667,2.

Die Säure, deren Schmelzpunkt bei 70° C. liegt, ist demnach Talgsäure.

Die nach dem Auskrystallisiren der Talgsäure in der alkoholischen Lösung bleibende Säure zeigte, nach öfterer Krystallisation, einen constanten Schmelzpunkt von 34° C. und alle Eigenschaften der Erucasäure. Ein damit dargestelltes Barytsalz lieferte 19,0 pC. Baryt, die Rechnung nach der Formel: C_{44} H_{41} O_3, BaO, verlangt 18,8 pC.

Die mit der flüssigen Säure von mir angestellten analytischen Versuche halte ich, wie schon erwähnt, nicht für entscheidend zur Feststellung ihrer Eigenthümlichkeit.

Ueber die Chlor und Brom enthaltenden Alkaloïde; von *A. Laurent*.

Die Chemiker haben die Einwirkung des Chlors und des Broms auf die Kohlenwasserstoffe, Säuren, Aetherarten und verschiedene neutrale Körper mit grofser Sorgfalt studirt. Durch directe Einwirkung von Chlor und Brom auf Anilin konnten aus der organischen Basis Anilin nur Körper erhalten werden, die nicht mehr basisch waren; dagegen hat A. W. Hofmann bekanntlich durch Einwirkung von Kali auf Chlor und Brom enthaltendes Isatin verschiedene Chlor- und Bromanilinverbindungen dargestellt.

In der Hoffnung indessen, durch directe Einwirkung von Chlor und Brom auf andere Alkaloïde die gewünschten Verbindungen erhalten zu können, habe ich meine Aufmerksamkeit auf Cinchonin, Strychnin und Brucin gelenkt und das Resultat dieser Versuche ist in dem Folgenden mitgetheilt.

Cinchonin.

Salzsaures Cinchonin. Zur Darstellung dieses Salzes habe ich einen kleinen Ueberschufs von Salzsäure auf Cinchonin gegossen und das Salz in einer Mischung von Wasser und Alkohol aufgelöst. Die Lösung gab bei sehr langsamem freiwilligem Verdunsten sehr schöne Tafeln mit rhombischer Basis, deren spitze Winkel abgestumpft waren. Das Salz ist in Wasser sehr löslich, etwas weniger in Alkohol; es röthet Lackmus.

0,300 Grm. Subst. gaben 0,682 Kohlensäure u. 0,180 Wasser.

0,345 Grm. Substanz gaben, mit Kalk verbrannt, 0,270 Chlorsilber.

Hiernach ist die Zusammensetzung desselben :

		berechnet	gefunden
C_{38}	228	62,14	62,00
H_{24}	24	6,52	6,66
N_2	28	7,63	„
Cl_2	71	19,35	19,36
O_2	16	4,36	„
	367	100,00.	

Gechlortes Cinchonin. Leitet man einen Chlorstrom in eine warme und concentrirte Lösung des vorhergehenden Salzes, so setzt sich nach einiger Zeit ein krystallinisches schweres Pulver ab *). Die Gasleitungsröhre mufs sehr weit seyn, damit dieselbe nicht dadurch verstopft wird. Nach dem Erkalten giefst man die Mutterlauge ab und löst den Rückstand in kochendem Wasser

*) Es wäre sehr wünschenswerth, wenn Herr L. in der Beschreibung der Eigenschaften der von ihm untersuchten sehr interessanten Körper etwas weniger sparsam wäre; man erfährt nicht einmal, ob dieselben gefärbt oder farblos sind. d. R.

auf, worauf beim Erkalten salzsaures gechlortes Cinchonin krystallisirt. Zur Darstellung der Base löst man dasselbe in kochendem Wasser auf und setzt Ammoniak zu. Der leichte flockige Niederschlag wird ausgewaschen und in Alkohol gelöst, woraus er beim Abkühlen krystallisirt.

0,300 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben, mit Kalk verbrannt, 0,223 Chlorsilber, entsprechend 18,9 pC. Chlor.

Die Formel : $C_{36}\ H_{20}\ Cl_2\ N_2\ O_2$ verlangt 19,5 pC.

Destillirt man das gechlorte Cinchonin über Kali, so erhält man ein Oel, das sich mit Säuren verbindet, den Geruch des Chinolins besitzt und kein Chlor enthält.

Das salpetersaure Salz der chlorhaltigen Base ist in Wasser wenig löslich.

Die Darstellung des salzsauren Salzes ist im Vorhergehenden mitgetheilt worden. Es ist in Wasser nur wenig löslich und braucht zur Lösung sein 50faches Gewicht Alkohol. Mit dem salzsauren Cinchonin ist es isomorph.

Bei der Analyse gaben 0,300 Grm. Substanz 0,570 Kohlensäure und 0,140 Wasser.

1,000 Grm. gaben, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, 0,665 Chlorsilber.

		berechnet	gefunden
C_{36}	228	52,25	51,81
H_{22}	22	5,05	5,18
Cl_4	142	16,28 16,28	16,40
N_2	28	»	»
O_2	16	»	»
	436.		

Platindoppelsalz. Man erhält es durch Zusammenbringen der Lösungen als blafsgelbes Pulver.

0,500 Grm., bei 100° getrocknet, verloren gegen 180° 0,012 und hinterliefsen nach dem Glühen 0,125 Platin.

Der Formel :

$C_{38}\ H_{20}\ Cl_2\ N_2\ O_2 + H_2\ Cl_2 + 2\ Pt\ Cl_2 + 2\ H\ O$

nach würde der Verlust (2 HO) 2,27 pC. und der Platingehalt 24,8 pC. betragen. Der Versuch giebt: 25,0 pC. Platin und 2,4 Verlust.

Bromwasserstoffsaures gechlortes Cinchonin wird durch Behandlung der Base mit Bromwasserstoffsäure dargestellt. Es ist wenig löslich und krystallisirt in glänzenden, schuppigen Nadeln. Es ist nach einer Messung isomorph mit dem salzsauren Cinchonin.

0,400 Grm. gaben, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, 0,284 Bromsilber oder 30,2 pC. Brom.

Die Formel:

$$C_{38}\ H_{20}\ Cl_2\ N_2\ O_2 + 2\ H\ Br$$

verlangt 30,4 pC. Brom.

Gebromtes Cinchonin wird durch Zusatz von Brom zu feuchtem salzsaurem Cinchonin erhalten. Nach Verlauf einiger Minuten wird der Bromüberschufs mit ein wenig Alkohol weggenommen; der Rückstand ist ein Gemenge von brom- und chlorwasserstoffsaurem gebromtem Cinchonin und $^3/_4$fach gebromtem Cinchonin; man behandelt ihn mit wenig kochendem Alkohol, bringt zu der decantirten Lösung Ammoniak und verjagt einen Theil des Alkohols durch Kochen. Beim Abkühlen scheidet sich die gesuchte Verbindung aus, welche man durch Krystallisation reinigt.

0,250 Grm. Substanz gaben 0,544 Kohlensäure und 0,126 Wasser.

Diefs stimmt mit der Formel: $C_{38}\ H_{21}\ Br\ N_2\ O_2$ überein.

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	59,3	61,1
Wasserstoff	5,6	5,6.

Salzsaures Salz. Es entsteht durch Behandlung der Base mit Salzsäure und besitzt mit den anderen Salzen gleiche Krystallform.

0,200 Grm. Substanz gaben 0,125 Chlorsilber oder 15,4 pC. Chlor.

Die Formel: C_{38} H_{21} Br N_2 O_2, 2 Cl H verlangt 15,9 pC. Chlor.

Das Platindoppelsalz ist ein hellgelbes Pulver.

0,200 Grm. bei 50° getrocknete Substanz gaben 0,0485 Platin oder 24,2 pC.

Die Formel:

C_{38} H_{21} Br N_2 O_2, H_2 Cl_2, 2 Pt Cl_2, 2 HO

verlangt 24,5 pC. Platin.

Anderthalbfach gebromtes Cinchonin entsteht zugleich mit dem vorigen. Nach Behandlung des Gemenges mit Alkohol gießt man Wasser auf den Rückstand, erhitzt zum Kochen und bringt Ammoniak hinzu, wodurch ein weißer voluminöser Niederschlag entsteht. Man trocknet ihn und löst ihn in Alkohol auf, woraus er beim Erkalten in sehr feinen Nadeln krystallisirt. Es besitzt einen sehr schwach bittern Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt es und schwärzt sich plötzlich unter Aufblähen.

0,300 Grm. gaben 0,610 Kohlensäure, 0,140 Wasser und 0,200 Bromsilber.

Diese Bestimmungen führen zu folgender Formel:

		berechnet	gefunden
C_{76}	456	55,3	55,45
H_{41}	41	5,0	5,18
Br_3	240	29,1	28,30
N_4	56	„	„
O_4	32	„	„
	825.		

Ist dieses gebromte Cinchonin vielleicht ein Gemenge von einfach und zweifach gebromtem Cinchonin oder eine einzige Verbindung? Die Thatsachen sprechen für letztere Ansicht. Einestheils ist die Löslichkeit zu verschieden und andererseits

zeigt es sich, dafs es, ohne sich zu theilen, Verbindungen mit Säuren eingeht.

Salzsaures Salz. Die kochende alkoholische Lösung der Base wird mit überschüssiger Salzsäure versetzt; beim Erkalten setzen sich, wie bei den andern Salzen, rhombische Tafeln ab.

0,450 Grm. gaben 0,264 Chlorsilber oder 14,5 pC. Chlor.

Die Formel : C_{38} $H^{41}/_2$ $Br^3/_2$ N_2. O_2 + 2 H Cl verlangt 14,6 pC. Chlor.

Das Platindoppelsalz erhält man als sehr blafsgelben Niederschlag aus der wässerigen Lösung.

0,300 Grm. bei 100° getrocknet hinterliefsen 0,069 Platin oder 23,0 pC.

Die Formel :

C_{38} $H^{41}/_2$ $Br^3/_2$ N_2 O_2 + 2 H Cl + 2 Pt Cl_2 + 2 HO

verlangt 23,4 pC. Platin.

Chlorbromwasserstoffsaures Salz erhält man beim Uebergiefsen von salzsaurem Cinchonin mit Brom; man kocht zuerst mit Alkohol aus, giefst zum Rückstande abermals kochenden Alkohol und Ammoniak, wobei er sich löst. Man versetzt nun mit einem schwachen Ueberschufs von Salzsäure und läfst erkalten. Es scheiden sich Krystalle von der früher beschriebenen Form ab.

Das neue Salz ist in kochendem Alkohol nur wenig löslich und ziemlich leicht in Wasser.

0,300 Grm. Substanz gaben 0,480 Kohlensäure und 0,121 Wasser.

1,000 Grm. gaben mit salpetersaurem Silberoxyd einen 0,630 wiegenden Niederschlag, der beim Schmelzen mit Kali 0,418 metallisches Silber hinterliefs.

Diese Resultate führen zu der Formel :

C_{72} H_{41} Br_3 N_4 O_4 + 2 H Cl + 2 H Br.

In 100 Theilen :

	berechnet	gefunden
C	43,00	43,6
H	4,25	4,47
Cl Br Ag	62,5	62,3
Ag	40,8	41,8.

Das salpetersaure Salz krystallisirt in glänzenden, in Wasser und Alkohol wenig löslichen Nadeln.

Strychnin.

Gebromtes Strychnin. Eine concentrirte Lösung von salzsaurem Strychnin giebt bei der Behandlung mit Brom zwei Producte, einen harzartigen Niederschlag und ein in Lösung bleibendes. Auf Zusatz von Ammoniak zu letzterer entsteht ein weifser Niederschlag, der aus Alkohol in Nadeln krystallisirt. Derselbe verbindet sich mit Salzsäure zu einem in Alkohol löslichen, in seideglänzenden Schuppen krystallisirendem Salz. Beim Verbrennen mit Kalk gab derselbe $^9/_{10}$ Aeq. Brom und enthielt demnach neben einfach gebromtem Strychnin noch unzersetztes Strychnin.

Gechlortes Strychnin. Leitet man einen Chlorstrom in eine warme Lösung von salzsaurem Strychnin, so färbt sie sich rosenroth und setzt nach einiger Zeit eine harzartige Substanz ab, welche man abfiltrirt. Die Lösung versetzt man tropfenweise mit Ammoniak, schüttelt und filtrirt sobald das Ammoniak einen bleibenden Niederschlag verursacht. Man bringt nun Ammoniak hinzu, wodurch ein weifser Niederschlag entsteht.

Derselbe giebt mit Schwefelsäure neutralisirt nach dem Verdunsten ein krystallinisches Salz von folgender Zusammensetzung:

0,300 Grm. verlieren beim Trocknen 0,039 Wasser und geben 0,075 schwefelsauren Baryt.

0,300 Grm. geben nach dem Verbrennen mit Kalk 0,088 Chlorsilber.

Die Bestimmungen führen zu der Formel :

$$C_{44}\ H_{43}\ N_2\ O_4\ Cl_2,\ SO_4\ H + 7\ HO$$

die in 100 Theilen verlangt :

	berechnet	gefunden
Chlor	7,2	7,3
Schwefelsäurehydrat	10,0	9,8
Wasser	12,7	13,0.

Die Formel dieses Salzes ist demnach der des schwefelsauren Strychnins analog : $SO_4\ H + C_{44}\ H_{24}\ N_2\ O_4 + 7\ HO$.

Brucin.

Gebromtes Brucin. Man löst schwefelsaures Brucin in Wasser und gießt eine Lösung von Brom in schwachem Alkohol hinzu. Es entsteht fast sogleich eine harzartige Substanz und man fährt mit dem Zusatz von bromhaltigem Alkohol fort, bis $^1/_3$ oder $^1/_4$ des Brucins in diesen Körper verwandelt ist. Die abgegossene Lösung wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in sehr schwachem Alkohol gelöst und allmählig kochendes Wasser von geringem Alkoholgehalt, zuletzt blofs kochendes Wasser zugegossen. Sobald die Lösung sich zu trüben anfängt, überläfst man sie sich selbst. Es schieden sich kleine, schwach braungefärbte Nadeln ab, die beim Verbrennen mit Kalk 17,5 pC. Brom gaben. Die Formel : $C_{46}\ H_{25}\ Br\ N_2\ O_8$ verlangt 16,9 pC.

Das gebromte Brucin färbt sich mit Salpetersäure nicht roth.

(Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXIV.)

Einiges über Albumin, Caseïn und Fibrin;

von *F. Bopp*,
Assistent am chemischen Laboratorium zu Giefsen.

Ueber Caseïn.

Bd. LVIII, S. 92 dieser Annalen giebt Schlofsberger eine Notiz über das Caseïn der Milch. Er glaubt aus einigen Versuchen schliefsen zu dürfen, dafs es ihm gelungen sey, das Caseïn in zwei verschiedene Stoffe zerlegt zu haben. Indem ich eine brauchbare Methode aufsuchte, um besonders in gröfseren Mengen ein möglichst fettfreies Caseïn darzustellen, behufs der nachfolgenden Versuche, mufste ich auf einen Fehler aufmerksam werden, den Schlofsberger in der Interpretation seiner Versuche begangen hat.

Versetzt man nämlich Milch, die mit einer eben so grofsen Menge Wassers gemischt ist, mit verdünnter Salzsäure so lange, bis ein voluminöses Coagulum und eine klare gelbliche Flüssigkeit, sich von einander trennend, erkennbar sind, eine Scheidung die erst eintritt, wenn die Flüssigkeit einen stark sauren Geschmack angenommen hat, so hat man einen Niederschlag, der sich schon im Aeufsern von dem mit Essigsäure erhaltenen unterscheidet. Man trennt diesen Niederschlag am besten durch einen leinenen Beutel so gut wie möglich von der Flüssigkeit, vertheilt ihn dann in Wasser, welches mit Salzsäure zu 2—3 pC. angesäuert ist und bringt wieder auf den Beutel, eine Operation, die man noch ein- oder zweimal zu wiederholen gut thun wird. Fängt man nun an mit Wasser auszuwaschen, so bemerkt man bald ein Aufquellen des Niederschlags, in dem Maafse als Salzsäure ausgewaschen wird und dafs nach einiger Zeit die Masse zu gallertartig wird, um noch ferner Wasser hindurch zu lassen. Man vertheilt nun den Niederschlag in einer hin-

reichenden Menge Wasser von etwa 40°, in welchem er sich auflöst.

Diese Lösung enthält, obwohl für die Zunge die Säure kaum bemerkbar ist, eine bedeutende Menge Säure. Sie wird gefällt von Säuren, wie von Alkalien und letztere lösen, im Ueberschufs angewandt, den Niederschlag wieder auf. Aber beide Auflösungen, die schwach saure, wie die alkalische, haben jene schleimige Beschaffenheit nicht mehr, welche die Milch oder die Auflösung des aus Milch geronnenen rohen Kässtoffs in kohlensauren Alkalien besitzt und die es so schwierig macht, sie von beigemischtem Fett zu befreien. In der That, versetzt man das durch Fällen der Milch mittelst überschüssiger Salzsäure erhaltene Filtrat mit kohlensaurem Natron *im Ueberschufs*, so bekommt man einen gallertartigen Niederschlag, der sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, zu einem Pulver eintrocknet, das neben viel Phosphorsäure, Kalk und Magnesia einen Körper enthält, der beim Erhitzen auf dem Platinblech nach verbrannten Federn riecht und welcher wahrscheinlich nichts anders als Kässtoff ist, der durch Verbindung mit einer grofsen Menge phosphorsauren Kalk und phosphorsaurer Bittererde unlöslich in kohlensauren Alkalien wird.

Hat man nun, wie oben erwähnt ist, den durch Salzsäure aus der Milch erhaltenen Niederschlag, welcher alles Fett mit sich niedergerissen hat, einigemal mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, so erhält man eine nur noch schwach trübe Lösung des Caseïns mit folgenden Eigenschaften.

Mit Salzsäure versetzt, scheidet sich sogleich wieder ein voluminöses Coagulum ab, welches im Aeufsern nicht unterscheidbar ist von dem schon anfangs erhaltenen. Dasselbe, anstatt wie der, aus einer Caseïnlösung durch Essigsäure erhaltene, Niederschlag in Weingeist compacter zu werden, quillt in demselben auf und löst sich vollkommen in einer hinrei-

chenden Menge desselben. Aus dieser Lösung in Weingeist wird er durch Aether gefällt, in Gestalt blendend weifser Flocken, die, mit neuem Aether behandelt, immer compacter werden. Dieselben quellen in Wasser wieder auf und lösen sich in einer hinreichenden Menge vollkommen.

Versetzt man die obige Lösung mit kohlensauren Alkalien, so bildet sich ebenfalls ein Niederschlag, der aber nicht die Löslichkeit in Weingeist besitzt, sondern mit diesem behandelt, durch Abgabe des eingeschlossenen Wassers compact wird. Getrocknet bildet er eine hornartige, schwer zu pulvernde Masse, schwach durchscheinend, während der durch Aether aus der weingeistigen Lösung erhaltene eine leicht pulverisirbare, spröde, gummiähnliche bildet.

Der durch kohlensaure Alkalien erhaltene Niederschlag enthielt nur Spuren von Chlor, der durch Salzsäure erhaltene und aus der weingeistigen Lösung mit Aether gefällte beträchtliche Mengen. Beide geben, mit Aetzkali und Bleilösung erhitzt, kaum eine Reaction auf Schwefel, dagegen beim Verbrennen mit Alkali und Salpeter. Fährt man mit dem Zusatz des kohlensauren Alkali's fort, so löst sich alles wieder auf. Aus der Betrachtung des Vorstehenden ergiebt sich der Irrthum, in den Schlofsberger verfiel, von selbst. Er versetzt die erhaltene salzsaure Lösung mit wenig kohlensaurem Ammoniak, filtrirt von dem entstandenen Niederschlag ab und versetzt die Lösung mit Salzsäure, wodurch er einen neuen Niederschlag erhält. Da es kaum möglich ist, so genau mit dem Zusatz von kohlensaurem Alkali zu verfahren, dafs gerade alles Caseïn gefällt wird, so wird man etwas zu wenig oder etwas zu viel von diesem zusetzen. Im ersten Falle bleibt noch salzsaure Lösung übrig, im zweiten hat man eine alkalische und beide geben mit Salzsäure ein und denselben Niederschlag. Hätte Schlofsberger seinen Versuch mehrmals wiederholt, so würde er sehr wechselnde

Mengen des einen und des anderen Niederschlages erhalten haben.

Um das Vorstehende durch die Analyse zu erhärten, stellte ich mir drei Niederschläge dar. Einen durch vollkommene Fällung der salzsauren Lösung mit Salzsäure und zwei andere nach Schlofsberger's Methode. Der nach Schlofsberger mit Salzsäure erhaltene Niederschlag war von dem nach 1 erhaltenen nicht zu unterscheiden, alle drei Niederschläge gaben bei der Verbrennung ein Verhältnifs von 7,7 Vol. Kohlensäure auf 1 Vol. Stickgas.

Es ist offenbar, dafs Caseïn mit Chlorwasserstoff zwei Verbindungen bildet, eine unlösliche, welcher Wasser einen Theil der Säure entzieht und in die lösliche überführt. Das aus der salzsauren Lösung mit kohlensaurem Alkali erhaltene Caseïn läfst sich mit Wasser leicht auswaschen, es geht leicht in die stinkende Fäulnifs über und diente zu den vorstehenden Versuchen.

Der mit Salzsäure erhaltene Niederschlag läfst sich, wie erwähnt, nicht mit Wasser auswaschen und geht nur nach längerer Zeit in die stinkende Fäulnifs über, indem sich anfangs nur eine starke Schimmelbildung zeigt. Die von Schlofsberger für verschieden gehaltenen Stoffe lassen sich leicht in einander überführen, je nachdem man sie aus der alkalischen Lösung mit Säure oder aus der salzsauren Lösung mit Alkali niederschlägt. Es ist das eine Mal salzsaurer, das andere Mal reiner Kässtoff. Mittelst der angegebenen Methode kann man sich leicht beliebige Mengen von fast fettfreiem Caseïn darstellen, ohne Aether und Alkohol anwenden zu müssen.

Nachfolgende Zeilen haben den Zweck, die Resultate einer Untersuchung mitzutheilen, die nichts weniger als abgerundet oder vollendet ist. Der Gegenstand ist zu umfangreich und meine demselben gewidmete Zeit zu sehr das Gegentheil davon. Ich

theile Folgendes jetzt schon mit, da wohl mancher Chemiker es als Basis einer weitergehenden oder vergleichenden Untersuchung benutzen könnte und wünsche nur, dafs es mir in der Folge vergönnt seyn möchte, dasselbe zu thun. Die früher für richtig gehaltenen Untersuchungen über die sogenannten Proteïnkörper haben bekanntlich seit einiger Zeit sehr an Glaubwürdigkeit verloren, so dafs die Forschung fast noch im ersten Anfange steht und eine befriedigende und einigermafsen vollendete Ermittelung der Natur jener Körper nur eine Frucht von vielseitigen und jahrelangen ausschliefslichen Arbeiten seyn kann.

Einwirkung des concentrirten ätzenden Kali's auf Caseïn, Fibrin und Albumin. — Leucin und Tyrosin.

Bekanntlich treten bei einer Einwirkung des concentrirten Alkali's auf Caseïn aufser anderen Producten besonders zwei für dasselbe characteristische Stoffe auf, das Leucin und das Tyrosin. Meine ersten Versuche hatten den Zweck, zu sehen, ob sich Albumin und Fibrin unter gleichen Umständen wie das Caseïn verhielten und möglicherweise eine Methode aufzufinden, um jene zwei krystallinischen Stoffe mit Sicherheit und in der möglichsten Menge darstellen zu können. Ich unterwarf demnach in einer Reihe von einigen zwanzig Versuchen Caseïn, Albumin und Fibrin vergleichungsweise einer möglichst gleichartigen Behandlung, was die angewandten Mengen von Substanz betrifft, so zwar, dafs der einzige Unterschied in der Dauer der Operation bestand. Es war nach einigen Vorversuchen zu bemerken, dafs die Einwirkung des Kali's nicht bei der Bildung jener beiden Stoffe stehen bleibt, sondern diese weiter zersetzt, ebenso war bei den vergleichenden Versuchen kein auffallender Unterschied in dem Verhalten des Albumins, Fibrins und Caseïns zu bemerken. Es war daher nur noch die

vortheilhafteste Methode aufzufinden, um mit Sicherheit die gröfste Menge von Leucin und ganz besonders die von Tyrosin zu erhalten, da letzteres sich ohnedieſs in verhältnifsmäfsig geringer Menge bildet und daher auch leicht der günstige Moment, die Operation zu unterbrechen, versäumt wird. Um jene weitergehende Zersetzung möglichst zu verhindern, ist daher das Beste, die Operation, unbeschadet der Intensität der Einwirkung, möglichst abzukürzen. Diesen Zweck erreicht man, indem man in das in seinem Krystallwasser schmelzende, Kalihydrat die trockne, so fein wie möglich gepulverte Substanz einträgt und dann in kleinen Mengen das weggehende Wasser ersetzt. Gleiche Theile trocknes Kalihydrat und trockne Substanz sind ein gutes Verhältnifs. Eine gröfsere Menge Kali läfst natürlich die Operation schneller von Statten gehen, erfordert aber auch mehr Vorsicht. Es entsteht bei dem Eintragen ein heftiges Aufschäumen durch Ammoniakentwickelung, dem sich alsbald Wasserstoffgas beimengt und ein eigenthümlicher Geruch begleitet diese beiden Gase, von dem weiter unten noch einmal die Rede seyn soll. Der Versuch ist einer derjenigen, wobei das Gelingen von dem Moment abhängt, bei welchem man ihn unterbricht. Als einzig sicheres Kriterium halte ich die Farbenveränderung. Das anfangs hervortretende Dunkelbraun mufs soeben in Gelb übergegangen seyn, wenn man neben Leucin auch Tyrosin erhalten will. Diese Farbennuançe läfst sich nicht genau beschreiben, so dafs man sich die Bekanntschaft damit mit einigen, gewöhnlich mifslingenden Operationen erkaufen mufs. Als Gefäfs dient am zweckmäfsigsten eines von Eisen, welches das 20—30fache Volum des angewandten Aetzkali's zu fassen vermag und der Dickflüssigkeit der Masse wegen ist der Gebrauch eines eisernen Spatels von grofsem Vortheil. Die Operation darf nicht länger als eine halbe Stunde dauern. Man unterbricht sie, wenn jene Farbennuançe eingetreten ist, durch vorsichtiges Zugiefsen von Wasser, sättigt mit

Essigsäure, filtrirt und läfst die Flüssigkeit erkalten. Ist die Operation gelungen, so erscheinen, oft erst nach mehreren Stunden, concentrisch vereinigte Nadeln von Tyrosin, die bei einem gut gelungenen Versuch alsbald die ganze Flüssigkeit erfüllen. In jedem Fall dampft man die Flüssigkeit bis zur Krystallhaut ab, läfst etwa 24 Stunden ruhig stehen und behandelt dann mit starkem Weingeist, welcher einen, meist aus kleinen Körnchen in concentrisch vereinigten Blättchen und Nadeln bestehenden Rückstand läfst. Dieses ist Leucin, nebst dem etwa noch übrigen Tyrosin. Zur weingeistigen Lösung setzt man mit Weingeist verdünnte Schwefelsäure, so lange noch schwefelsaures Kali sich ausscheidet. Man entfernt den Weingeist, fällt die in Lösung gebliebene Schwefelsäure durch essigsaures Bleioxyd, das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff und dampft wieder ab, wo alsdann eine neue Menge von Leucin auskrystallisiren wird. Die Gewinnung von Tyrosin beruht darauf, dafs dieses in kaltem Wasser nur sehr wenig, in heifsem jedoch weit mehr löslich ist. Ueberschüssige Essigsäure vermehrt die Löslichkeit kaum, aber aus Flüssigkeiten, welche Salze und viel fremde Stoffe enthalten, krystallisirt es etwas langsamer und nicht so vollkommen, wie aus reinem Wasser. Man reinigt das erhaltene Tyrosin von Leucin durch Umkrystallisiren aus Wasser und indem man mit etwas kaltem Wasser nachwäscht. Von einem es in geringer Menge begleitenden, aber stark färbenden braunrothen Stoff befreit man es, indem man es alsdann in etwas Salzsäure löst, in welcher es sehr leicht löslich ist, mit Thierkohle behandelt, mit einer der Salzsäure entsprechenden Menge von essigsaurem Kali versetzt und rasch filtrirt, worauf es sich in feinverfilzten Nadeln, meist die ganze Flüssigkeit erfüllend, ausscheidet. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser und nochmaliges Umkrystallisiren wird es meist schon sein blendend weifses Ansehen angenommen haben. Die bei

der Fällung des Tyrosins frei werdende Essigsäure löst zwar etwas mehr wie reines Wasser das Tyrosin, allein sie behält eine kleine Menge Asche, welche dem Tyrosin beim Ausscheiden aus neutralen Flüssigkeiten hartnäckig anhängt, zurück. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Anwendung von Thierkohle gereinigt, stellt es eine aus feinverfilzten Nadeln bestehende Masse dar, die man zwischen Fliefspapier auspreſst. Es ist von lebhaftem Perlmutterglanz und blendendweifsem Ansehen. Enthält es noch etwas Asche, so löst man es nochmals in Salzsäure und schlägt mit essigsaurem Kali nieder.

Die Gewinnung des Leucins beruht darauf, dafs dieses leicht löslich ist in heifsem, weniger in kaltem Wasser, wenig in Weingeist, etwas mehr in freie Essigsäure haltendem und sehr leicht in freie Schwefelsäure enthaltendem Wasser oder Weingeist. Allein das essigsaure Kali scheint auf irgend eine Weise die Löslichkeit des Leucins in Wasser und Weingeist bedeutend zu vermehren, so dafs die Gewinnung desselben mit der Entfernung des Kali's gleichen Schritt hält. Aus diesem Grunde geschieht die Entfernung des Kali's aus der weingeistigen Lösung durch Schwefelsäure, welches man so oft wiederholt, als es der noch übrigen Menge wegen noch für der Mühe werth gehalten werden kann. Zuletzt erhält man geringe Mengen eines schmierigen Syrups, der nicht von den letzten Mengen Kali zu trennen ist und keinen besondere Charactere darbietet. Je weiter die Schmelzung mit Kali fortgesetzt war, um so geringer ist diese schmierige Masse, die beim Verbrennen im Röhrchen oder auf dem Platinblech noch schwach nach verbrannten Federn riecht oder auch immer noch Spuren von Leucin enthält, wie diefs erkennbar ist beim Erhitzen auf dem Platinblech durch den characteristischen Geruch und das Ansehen des sublimirenden und sich theilweise zersetzenden Leucins, dessen weifse dicke Dämpfe sich zu weifsen Flocken, ähnlich denen des Zinkoxyds,

verdichten. Von den letzten Mengen des Tyrosins befreit man das Leucin durch Auflösen in so viel heifsem Wasser, dafs nur eine geringe Menge von Leucin und mit dieser das Tyrosin auskrystallisirt und die noch übrig bleibende äufserst geringe Menge von Tyrosin, welche in der nun von fremden Stoffen freieren Flüssigkeit noch gelöst ist, fällt durch Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd, oder noch besser von etwas Bleioxydhydrat nebst den färbenden Stoffen und etwas Leucin heraus, obgleich eine reine Lösung von Tyrosin und von Leucin durch basisch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt werden. Das Blei wird mit Schwefelwasserstoff entfernt, wobei das Schwefelblei entfärbend zu wirken scheint und so erhält man eine nur noch gelblich gefärbte Flüssigkeit, die in einem Kolben bis zur Krystallhaut abgedampft, zu einem Brei von Leucin gesteht, welches man auf einem Filter mit kaltem Wasser und dann mit Weingeist nachwäscht und durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle reinigt.

Das zu meinen Versuchen angewandte Caseïn war nach der oben angegebenen Methode erhalten, das Fibrin war aus Ochsenblut mit der gröfsten Reinlichkeit gewonnen und durch Waschen mit Wasser blendend weifs dargestellt, ausgepreſst, mit Weingeist übergossen, bis die gröfste Menge des Wassers entzogen war und vollkommen getrocknet, wo es eine durchscheinende gelbe, hornartige Substanz darstellte. Das Albumin war theils aus Hühnereiern durch Coagulation, theils auf dieselbe Weise aus Blutserum gewonnen.

Trägt man die trockne Substanz in das, in seinem Krystallwasser schmelzende Kalihydrat und läfst blofs das erste ganz besonders starke Aufschäumen vorübergehen, unterbricht dann und behandelt weiter nach der beschriebenen Methode, so erhält man, wie es scheint, schon die ganze Menge von Leucin, wenigstens habe ich immer dieselbe Menge davon bekommen, wie bei wei-

tergehenden Operationen, wie man dieſs bei einiger Uebung schon an der mit Essigsäure gesättigten Flüssigkeit nach dem Abdampfen daran sehen kann, ob die Masse ein mehr oder weniger krystallinisches Ansehen erhält. Allein Tyrosin ist alsdann noch nicht gebildet. Um dieses zu bilden, ist eine längere Einwirkung des Kalis nöthig und zwar bis zur erwähnten Farbenveränderung. Die grofse Unsicherheit, in Bezug auf das Erhalten von Tyrosin besonders, veranlafste mich, mich nach einer anderen Methode umzusehen, die gröfsere Sicherheit darbieten würde. Das Verhalten von Leucin und Tyrosin gegen Salzsäure, in welcher sie zwar leicht löslich sind, aber nicht im geringsten zersetzt werden und auch zur verdünnten Schwefelsäure, mit welchen Säuren sie bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur abgedampft werden können, mufste mich veranlassen zu untersuchen, die

Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure und der Schwefelsäure auf Caseïn, Albumin und Fibrin.

Aufser jenem oben erwähnten Verhalten der beiden krystallinischen Stoffe gegen diese beiden Mineralsäuren ist es auch aus Versuchen von Braconnot bekannt, dafs dieser Chemiker durch Behandlung von Muskelfleisch, Leim, Wolle und Legumin (vegetabilischem Kässtoff) mit Schwefelsäure Leucin erhielt. Dieses auf der einen und die Angabe von Mulder auf der andern Seite, nach welcher letzteren Albumin durch Behandlung mit Salzsäure in nichts als Salmiak und humussaures Ammoniak zerfalle, enthielten mir so viel Widersprechendes, dafs die Wiederholung dieser Versuche von Werth zu seyn schien. Es ist bekannt, dafs das Albumin mit concentrirter Salzsäure, in der 4—5fachen Menge der trocknen Substanz übergossen und einige Zeit gekocht sich unter Zersetzung auflöst, eine vorübergehende schön violette Färbung annehmend. Caseïn und Fibrin

verhalten sich nun ganz ebenso. Die violette Farbe geht, aber nur bei Luftzutritt nach und nach in Braun über. Es war nun zu erwarten, dafs im Falle die Einwirkung weit genug ginge, um Leucin und Tyrosin zu bilden, man von diesen die ganze bildbare Quantität erhalten mufste, da diese Säuren nicht wie Kali weiterzersetzend wirken. In der That hatte ich die Genugthuung, durch den Versuch diefs bestätigt zu finden. Kocht man Albumin oder einen der anderen Stoffe mit der 4—5fachen Menge concentrirter Salzsäure etwa 6—8 Stunden lang, so ist die Zersetzung insoweit vor sich gegangen, dafs, wie in folgendem die Methode beschrieben ist, offenbar die ganzen Mengen von bildbarem Leucin und Tyrosin vorhanden sind. Kocht man bei Luftabschlufs, so findet in Bezug auf diese beiden Stoffe dasselbe statt, aber die violette Farbe bleibt und geht nur bei Luftzutritt alsbald nach und nach in Braun über. Nach einigen Vorversuchen fand ich, dafs die Einwirkung der beiden Säuren in Bezug auf die Bildung der beiden krystallinischen Körper nichts verschiedenes darböte und ich gebrauchte dann der gröfseren Bequemlichkeit wegen bei Versuchen mit gröfseren Mengen die Schwefelsäure. 1 Theil trockner Substanz wurde mit 12 Theilen Wasser und 3—4 Theilen englischer Schwefelsäure übergossen und einen Tag lang unter Erneuerung des Wassers von Zeit zu Zeit in flachen Schalen gekocht. Da durch den, dem Albumin und den verwandten Stoffen anhängenden Kalkgehalt, die Bildung von Gyps leicht ein den Schalen gefährliches Stofsen eintritt, so kann man auch die getrocknete Substanz in der 4—5fachen Menge concentrirter Salzsäure auflösen und unter Zusatz von 3—4 Theilen Schwefelsäure im Wasserbad abdampfen, wo die höhere Temperatur durch gröfsere Concentration ersetzt ist und der Punkt der Concentration nicht eintreten kann, bei dem sich schweflige Säure entwickelt. Man erhält nun durch Abdampfen eine schwarzbraune pech- oder

syrupartige Masse, in der sich nach einiger Zeit Kryställchen bilden, die aber nicht von der Masse zu trennen sind. Es ist dieselbe Masse, welche nach Mulder aus dem Ammoniaksalz der angewandten Säure und huminsaurem Ammoniak bestehen soll. Man verjagt so viel wie möglich, wenn man die zweite Methode angewandt hat, die Salzsäure, nimmt die Masse in heifsem Wasser auf und setzt Kalkmilch im Ueberschufs hinzu, kocht einige Zeit, um das Ammoniak zu entfernen, in einem Metallkessel und filtrirt am schnellsten und vollkommen klar durch einen leinenen Beutel. Der in der Flüssigkeit durch später zu erwähnende Stoffe aufgelöste Kalk wird mit etwas Schwefelsäure und der Ueberschufs hiervon mittelst essigsaurem Bleioxyd gefällt, das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt und abgedampft. So hat man die Masse der Schwefelsäure, das Ammoniak und einen braunen Stoff entfernt, den man Humus nennen kann, wenn man will; er ist etwas in Salz- und Schwefelsäure, leicht in Kali löslich und wird hieraus durch Essigsäure in Gestalt brauner Flocken gefällt, die zu einem braunschwarzen Pulver eintrocknen. Er lag nicht weiter in dem Plan meiner Arbeit. Beim Abdampfen erhält man eine syrupartige Masse, in welcher bald sich Krystalle zeigen. Man läfst einige Tage lang stehen und trennt dann das so auskrystallisirte Leucin und Tyrosin mittelst Weingeist von 86 pC. von dem Syrup, welcher sich darin löst. Die beiden krystallinischen Stoffe trennt man dann, wie oben, durch ihre so verschiedene Löslichkeit in Wasser und Anwendung von etwas Bleioxydhydrat und reinigt sie, wie oben, durch Umkrystallisiren und Anwendung von Thierkohle. Die in Weingeist gelöste Masse enthält noch Leucin, wie man beim Abdampfen und nach längerem Stehen an der krystallinischen Beschaffenheit sieht und auf dem erhitzten Platinblech an den dem sublimirenden Leucin eigenthümlichen Dämpfen, allein es gelingt nur mühsam, durch Anwendung von starkem Weingeist, noch etwas davon zu trennen, da die syrupartige Masse

die gröfsere Löslichkeit des Leucins in Weingeist vermittelt. Diese Masse hat einen süfslichen Geschmack, dem Schleimzucker nicht unähnlich, allein in Wasser gelöst, mit Hefe versetzt, kommt sie nicht in Gährung; mit etwas Kali gekocht und dann mit Essigsäure versetzt, liefert dieser Körper oder dieses Gemisch etwas Schwefelwasserstoff, durch Bleipapier leicht entdeckbar. Mit etwas kaustischem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd gekocht, nimmt man keine Reduction wahr, sondern erhält, wie bei Gegenwart von albuminartigen Substanzen, eine violett gefärbte Lösung in ganz besonderer Deutlichkeit und Intensität. Für sich abgedampft trocknet diese Masse nicht ein, sie löst aber Kalk, Baryt, Bleioxyd mit Leichtigkeit auf und bildet mit Kupferoxyd, welches sie mit blaugrüner, äufserst gesättigter Farbe löst, eine pulverisirbare Masse, die mit Weingeist behandelt etwas Leucin mit Kupferoxyd verbunden zurückläfst. Sie ist nur noch wenig stickstoffhaltig, vielleicht blofs noch durch den Gehalt von Leucin. Die weitere Untersuchung davon lag nicht im Plane dieser Arbeit. Eine Portion dieses Syrups, welcher etwa 2 Monate bei Seite gestanden hatte, war in dieser Zeit fester geworden und zeigte gröfsere Krystallgruppen, so dafs durch rasches Zerreiben mit kaltem Wasser es gelang, diese von der übrigen Masse zu trennen. Sie weisen sich in der Hauptmenge als aus Leucin bestehend aus, aber Nadeln, welche inmitten der perlmutterglänzenden Blättchen dieses Körpers zu bemerken waren, liefsen mich noch etwas Tyrosin vermuthen. Allein es fand sich bald, dafs diefs ein von diesem sehr verschiedener Körper war, im äufsern Ansehen diesem, in einigen anderen Eigenschaften dem Leucin verwandt. Eine kleine Tabelle wird diefs am besten characterisiren.

Leucin.	*Tyrosin.*	*Krystallinischer Körper.*
1.	1.	1.
Sublimirbar und hierbei baumwollenartige Flocken bildend, ohne Rückstand.	Nicht sublimirbar, sondern beim Erhitzen sich, nach verbranntem Harn riechend, zersetzend.	Sublimirbar und hierbei baumwollenartige Flocken bildend, ohne Rückstand.
2.	2.	2.
Leichtlöslich in Wasser.	Schwerlöslich in Wasser.	Schwerlöslich in Wasser.
3.	3.	3.
Schwerlöslich in absolutem Weingeist.	So gut wie unlöslich in absolutem Weingeist.	Leichtlöslich in absolutem Weingeist.
4.	4.	4.
Leichtlöslich in Salzsäure und Kali.	Leichtlöslich in Salzsäure und Kali.	So gut wie unlöslich in Salzsäure und Kali.
5.	5.	5.
Perlmutterglänzende Blättchen bildend, die sich leicht concentrisch gruppiren.	Perlmutterglänzende Nadeln bildend, die sich leicht concentrisch gruppiren und sich durch das aufserordentliche Volum, beim Auskrystallisiren aus Wasser, auszeichnen.	Nadeln, die keinen besonderen Glanz haben und sich beim Auskrystallisiren aus absolutem Weingeist gerade so durch das aufserordentliche Volum bei geringer Menge auszeichnen, wie das Tyrosin beim Ausscheiden aus Wasser.

Die erhaltene Menge dieses Körpers war so gering, dafs es blofs möglich war zum Zweck seiner Wiederauffindung seine äufseren Eigenschaften kennen zu lernen. Fibrin, Albumin und Caseïn verhalten sich vollkommen ähnlich, sie bilden alle die erwähnten Stoffe. Da der Hauptzweck meiner Arbeit war, zunächst die Bildungsweisen des Leucins und Tyrosins zu studiren, so verfolgte ich die übrigen Erscheinungen nicht weiter, sondern studirte ebenfalls zu diesem Zweck die

Producte der Fäulnifs von Albumin, Fibrin und Caseïn.

Setzt man eine Mischung eines dieser Stoffe mit der 40—50fachen Menge Wassers einer Temperatur von einigen und zwanzig Graden und der Luft aus, so sind diefs bekanntlich die günstigsten Bedingungen, um das bei diesen Stoffen hervorzurufen, was man Fäulnifs nennt. Der feste Körper verschwindet und unter dem bekannten, eigenthümlichen Geruch bildet sich eine trübe Flüssigkeit, die unter obigen Bedingungen in Zeit von 4 bis 6 Wochen die Eigenschaften der angewandten Stoffe nicht mehr erkennen läfst. Es ist eine vollkommene Zersetzung vor sich gegangen. Bemerkenswerth ist in Bezug auf das Fibrin, welches sich im übrigen dem Caseïn und Albumin gleich verhält, dafs es sich in Zeit von wenigen Tagen auflöst und die Flüssigkeit, obgleich zum Theil schon die weiter unten beschriebenen Zersetzungsproducte enthaltend, durch Erhitzen coagulirbar ist, wie eine Lösung von Albumin.

Ich kann sogleich zu der Behandlung übergehen, die die zweckmäfsigste in Bezug auf die Gewinnung der verschiedenen Producte ist, ohne andere Methoden zu erwähnen. Die Flüssigkeit ist trübe durch einen feinen Schlamm, der jedes Filtriren fast unmöglich macht. Man versetzt daher die Flüssigkeit mit Kalkmilch bis zur bleibenden alkalischen Reaction. Es entwickelt sich ein starker Geruch nach Ammoniak, man filtrirt durch einen leinenen Sack, was schnell und vollkommen klar geht und destillirt unter Zusatz von noch etwas Kalkmilch in einer Metallblase. Hierbei verbreitet sich ganz derselbe intensive und alles durchdringende Geruch, welcher während der Schmelzung mit Kali auftritt. Das diesen Geruch in hohem Grad besitzende Destillat wird noch einigemal rectificirt, bis es auf ein kleineres Volumen gebracht ist, wobei schon ein Theil des Ammoniaks entweicht. Das Rectificat wird nun mit Phosphorsäure bis zur sauren Reaction und dann noch mit einer eben so grofsen Menge Phosphorsäure versetzt, so dafs nun alles Ammoniak zurück-

bleibt und eine Flüssigkeit übergeht von trübem Ansehen, während in der Kühlröhre beständig kleine krystallinische Blättchen zu bemerken waren. Schüttelte man die erhaltene Flüssigkeit mit Aether, so nahm dieser den Geruch vollständig auf und liefs, auf einem Uhrglas verdampft, einen Anflug von Krystallen, zu Gruppen vereinigte Blätter, zurück, die den erwähnten Geruch in so hohem Grad besafsen, dafs einige Tropfen der ätherischen Lösung auf einem Uhrglas verdampft ein ganzes Haus mit dem nicht sehr angenehmen Geruch erfüllten, indem sich dieser Körper langsam verflüchtigt. Mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure behandelt, färben sich diese Blättchen rosenroth, das in ein dunkles braunroth übergeht, indem sich Oeltröpfchen bilden, die sich nach und nach in der Flüssigkeit lösen. Durch Kali kommt der vorhin erwähnte Geruch nicht mehr zum Vorschein, sondern ein anderer schwächerer Geruch, der dem Anilin nicht unähnlich ist, es ist eine vollständige Zersetzung eingetreten. Die Menge dieses Körpers war von einer grofsen Menge faulenden Caseïns und dann wieder von faulendem Muskelfleisch erhalten, so gering, da wohl das meiste während der Fäulnifs sich verflüchtigt, dafs ich keine weiteren Versuche damit anstellen konnte und zufrieden war, wenigstens eine sichere Darstellungsmethode gefunden zu haben, zumal da ich nicht die Absicht hatte, die flüchtigen Producte weiter zu untersuchen, sondern es mir zunächst darum zu thun war, ob und wie hierbei Leucin und Tyrosin aufträten. Die bei der ersten Destillation zurückbleibende kalkhaltige Flüssigkeit wird vorsichtig mit Schwefelsäure versetzt, so lange sich noch Gyps bildet. Man verdünne soweit, dafs sich die hierbei frei werdenden flüchtigen Säuren, Baldriansäure, Buttersäure, wobei wahrscheinlich auch noch einige der verwandten von Schlieper und von Guckelberger durch die Oxydation erhaltenen Säuren sind, im Wasser gelöst bleiben, filtrirt und destillirt, um diese Säuren nicht verloren gehen zu lassen, wobei man nur darauf zu achten hat,

dafs die Flüssigkeit höchstens einen geringen Ueberschufs von Schwefelsäure enthält. Die Flüssigkeit, welche bei der Destillation zurückbleibt, wird mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, wobei die wenige vorhandene Schwefelsäure gefällt wird. Allein man wird sogleich bemerken, dafs der Niederschlag hierfür zu bedeutend ist und ein anderes Ansehen gewinnt. Es sind anfangs Flocken, die sich zu einer pech- oder pflasterartigen Masse an die Wände des Gefäfses ansetzen. Man kann sie durch Kneten leicht vereinigen und ebenso mit Hülfe von Wasser auswaschen. Man hat dann ein Stück pflasterartige Masse, die nach einigem Liegen spröde und brüchig wird; man pulvert, vertheilt in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff hindurch. Die von Blei freie Flüssigkeit abgedampft läfst alsbald an dem Boden des Gefäfses Oeltröpfchen erscheinen von braunrother Farbe, die sich in heifsem Wasser lösen, beim Erkalten ausscheiden, sich wie eine Säure verhalten, in Weingeist und Aether löslich sind und selbst in der Winterkälte nicht erstarren. Nur einmal sah ich bei einer kleinen Portion der, soeben aus dem Bleiniederschlag erhaltenen Säure, dafs auf der Oberfläche des ausgeschiedenen Oels sich lange dünne Krystalle zeigten, die das Ansehen der Benzoësäure hatten und in Aether löslich waren, zu gering an Menge, um einen Versuch zur Trennung zu machen. Ist diese Säure wirklich unter den Producten, so mufs sie sich ihrer Flüchtigkeit mittelst Wasserdämpfen wegen unter den flüchtigen Säuren finden. Man reinigt die ölige Säure von anhängender Schwefelsäure durch Auflösen in Aether und Waschen dieser Lösung mit kleinen Portionen Wasser, worauf nach dem Verdampfen ein braunrothes Oel zurückbleibt, welches auch durch keine Behandlung diese Farbe verliert.

Die von dem Bleiniederschlag, der öligen Säure und der Schwefelsäure abgegossene Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt und eingedampft, liefert nun eine klebrige, syrupartige Masse, die sich bald mit Krystallen erfüllt. Man behandelt sie

mit Weingeist, in welchem sich die syrupartige Masse löst und Krystalle zurückgelassen werden, die aus Leucin bestehen. Man reinigt dieses durch nochmaliges Auflösen in Wasser, Digeriren mit etwas Bleioxydhydrat und basisch essigsaurem Bleioxyd, Filtriren, Behandeln mit Schwefelwasserstoff und öfteres Umkrystallisiren, wobei man mit kaltem Wasser und dann mit Weingeist auswäscht.

Das in Weingeist Gelöste bildet beim Abdampfen eine syrupartige Masse, in der Spuren von Krystallisation sich zeigen. Man behandelt nun mit absolutem Alkohol, wobei noch eine Portion Leucin zurückbleibt. Das in Alkohol Gelöste wird nun einigemal mit Aether geschüttelt, welcher fettige Materie und noch etwas von der öligen Säure aufnimmt, deren vorhin erwähntes Bleisalz nicht so ganz unlöslich in Wasser zu seyn scheint. Bei dieser Behandlung mit Aether wird der Syrup als schmierige Masse aus dem Alkohol niedergeschlagen, man gießt ab und hat nun eine sauerschmeckende Masse, welche Kalk, Baryt, Bleioxyd etc. auflöst, mit Bleioxyd in Verbindung sich zum Theil in Weingeist löst, offenbar ein nicht reiner Stoff, der sich aber wesentlich von dem durch Behandlung der eiweifsartigen Stoffe mit Säure erhaltenen Stoff oder Stoffgemengsel unterscheidet. Er giebt die Reaction auf Schwefel nicht und liefert, mit Salz- oder Schwefelsäure behandelt, Tyrosin, indem jener braune Stoff mitentsteht und die Einwirkung der Säure von jenen nur intensiveren Farbenerscheinungen begleitet ist, wie sie bei Behandlung von Albumin, Fibrin und Caseïn selbst auftreten. Kocht man diese syrupartige Säure mit Schwefelsäure einige Zeit lang, bis unter Einwirkung der Luft die braune Farbe eingetreten ist, fällt dann mit essigsaurem Bleioxyde Schwefelsäure und braunen Stoff, befreit die Flüssigkeit von Blei mit Schwefelwasserstoff und dampft ab, so bilden sich alsbald Krystalle von Tyrosin, die dann mittelst der schon oben angegebenen Methode leicht gereinigt werden können; diese Zersetzung

ist dem Theil des Stoffgemenges eigen, welcher mit dem Bleioxyd eine in Weingeist lösliche Verbindung bildet. Alle die erwähnten Producte liefern sowohl Caseïn, als Fibrin, als auch Albumin; mit Sicherheit bemerkbare Verschiedenheiten stiefsen mir nicht auf. Dampft man die durch Fäulnifs eines der drei Stoffe erhaltene Flüssigkeit geradezu ohne weiteren Zusatz ab, so erhält man genau dieselben Producte; der angewandte Kalk und die vorsichtig angewandte Schwefelsäure sind von keiner zersetzenden Einwirkung auf die erwähnten Stoffe. Die angegebene Methode dient nur, um alle diese schneller und vollkommener zu gewinnen.

Das Leucin sowohl, als das Tyrosin, sind beide so äufserst characteristische Körper, sie sind so leicht zu erkennen schon an ihrem Ansehen, der Krystallbildung, der verschiedenen Löslichkeiten in Wasser, Weingeist, verdünnten Säuren und Alkalien, dafs mir Analysen behufs der *Erkennung* gänzlich unnöthig schienen. Die chemische Natur dieser beiden Körper werde ich zum Gegenstand einer später folgenden Abhandlung machen.

Obgleich die Arbeit durch Untersuchung von drei verschiedenen Puncten aus so ausgedehnt wurde, dafs es mir unmöglich war, sie zu Ende zu führen, ohne jahrelange ausschliefsliche Beschäftigung, so kann ich doch diese ihr gegebene Ausdehnung nicht bereuen, da sich die verschiedenen Gesichtspuncte gegenseitig beleuchten. Um die Resultate, welche es der Mühe werth seyn möchte, hier mitgetheilt zu werden, noch einmal zusammenzufassen, diene Folgendes.

Die Mannigfaltigkeit der erwähnten Producte zeugt von der Zusammengesetztheit des Atoms der untersuchten eiweifsartigen Körper — diese sind unter sich in Bezug auf ihre Zersetzungsproducte, wie es bis jetzt scheint, vollkommen gleich; Caseïn, Albumin und Fibrin unterscheiden sich nicht in Bezug auf die Qualität der Zersetzungsproducte, ob in der Quantität geringe Verschiedenheiten seyn mögen, diefs ist vorderhand noch nicht

zu ermitteln; die bekannten Analysen scheinen auf solche Verschiedenheiten hinzudeuten.

Stoffe, welche nicht vollkommen untersucht werden konnten, ihrer geringen Menge wegen, deren Eigenschaften jedoch hinreichend ermittelt wurden, um sie wieder auffinden zu können, sind: der durch Behandlung mit Säuren entstehende krystallinische, dem Tyrosin und dem Leucin ähnliche Körper, der durch Fäulnifs entstehende krystallinische, flüchtige Körper, durch penetranten sogenannten Fäulnifsgeruch characterisirt; die durch Fäulnifs entstehende ölige, in heifsem Wasser viel, in kaltem wenig lösliche Säure, deren Bleisalz eine harzartige, in Weingeist lösliche Materie darstellt.

Säuren, Alkali und Fäulnifs bilden Leucin, Alkali und Fäulnifs zerstören es wieder durch weitergehende Einwirkung. Ein Grm. reines Leucin in Wasser gelöst, mit einem Stückchen Fibrinfaser, welches getrocknet kaum einen halben Grm. gewogen haben würde, zusammengebracht und an einen temperirten Ort gestellt, ging alsbald in Fäulnifs über. Nachdem es einige Wochen gestanden hatte, enthielt die Flüssigkeit Ammoniak und mit etwas Schwefelsäure versetzt, destillirt, lieferte die Flüssigkeit eine so grofse Menge Baldriansäure, wie sie von dem Fibrin nicht herrühren konnte. Beim Fällen mit essigsaurem Bleioxyd, Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen blieb eine so geringe Menge von unreinem Leucin zurück, dafs diefs offenbar nur von dem Fibrin herrührte, welches, indem es das Leucin zersetzte, Leucin bildete. So scheint in der That die Bildung von Baldriansäure verstanden werden zu müssen. Da irgend eine Quantität von Albumin, Caseïn oder Fibrin nicht auf einmal fault, sondern von diesen Stoffen noch vorhanden, wenn ein Theil schon in die letzten Producte zerfallen ist, so scheint das durch Zerfallen eines Theils gebildete Leucin durch das Zerfallen der nachfolgenden Menge in Baldriansäure und Ammoniak zersetzt zu werden, dem Zucker ähnlich, zu dem

man Hefe bringt. Aus früheren Versuchen ist es bekannt, dafs Leucin durch Kalihydrat in dieselben Producte zerfällt (diese Annalen Bd. LVII. S. 128).

Säure und Alkali bilden Tyrosin; letzteres wirkt darauf, es in noch unbekannte Producte weiter zersetzend, aber die Fäulnifs, welche sich über die Bildung des Leucins hinaus erstreckt, bleibt noch vor der Bildung des Tyrosins stehen, nur die syrupartige, von Prout Käsesäure genannte Masse bildend. Aus den Versuchen mit Kalihydrat wird man sich erinnern, dafs im Anfang der Einwirkung desselben nur Leucin auftritt und erst später das Tyrosin. Die Säure bildet das Tyrosin, geht also hierin weiter als die Fäulnifs, sie bildet aber jene schmierige, wenig — vielleicht nur noch durch Reste von Leucin — stickstoffhaltige Masse, von der bei der Fäulnifs nichts zu bemerken ist. Bei Einwirkung der Säure entweichen keine Gase, die Fäulnifs ist beständig von Kohlensäure-Schwefelwasserstoffentwickelung begleitet, offenbar nebst Wasser die Endproducte jener Atomgruppe, die durch Säure nicht soweit zersetzt wird und jene amorphe Masse bildet. Der Stickstoff tritt bei den bis jetzt studirten Zersetzungen in nicht weniger als fünf verschiedenen Formen auf: Ammoniak, Leucin, Tyrosin, der in geringer Menge gefundene, diesen beiden verwandte, Stoff und der flüchtige, so characteristisch riechende Körper. Der Schwefel der untersuchten Proteïnkörper tritt bei der Fäulnifs und bei der Action des Alkali's als Schwefelwasserstoff auf, bei Einwirkung der Säure bleibt er bei jener erwähnten amorphen Masse durch die bekannte Reaction nachweisbar. Das eigenthümliche Verhältnifs des Schwefels zu den übrigen Atomgruppen der eiweifsartigen Körper möchte wohl erst dann genauer aufgefafst werden können, wenn der eigentliche Kern, die stickstoffhaltige Gruppe, erforscht seyn wird. Dieſs sind Resultate einer langen Reihe von Versuchen, die mit soviel Sicherheit beobachtet sind, um sie einstweilen bekannt zu machen. Möchte es mir in der Folge ver-

gönnt seyn, noch etwas zur weiteren Verfolgung dieser Versuche beizutragen und besonders die chemische Natur des Leucins und Tyrosins hinreichend festzustellen.

Chemisch-physiologische Untersuchung einiger Stoffe aus der Familie der Menispermeen;

von Dr. *C. Bödeker.*

I. Columbin.

Cocculus palmatus, De Cand. (Menispermum L.), ein Strauch aus der Familie der Menispermeen, auf Afrikas Ostküste in den Wäldern von Mozambique einheimisch und in Ostindien der Wurzel wegen kultivirt, liefert die seit langer Zeit medicinisch angewandte Columbowurzel. Aus dieser stellte Wittstock 1830 zuerst das Columbin dar; auch wurden von ihm dessen Eigenschaften ausführlich beschrieben *).

Gustav Rose fügte noch, als eine werthvolle Ergänzung, die genaue Beschreibung seines Krystallsystemes hinzu, nach Messungen mit dem Reflectionsgoniometer **), und bald darauf machte Liebig eine Analyse desselben bekannt ***).

Zur Darstellung des Columbins fand ich folgendes Verfahren kürzer und vortheilhafter, als das von Wittstock angegebene:

Die Columbowurzel wird mit Weingeist von 75 pC. ausgezogen, vom erhaltenen klaren Auszuge der Weingeist möglichst abdestillirt und der Rückstand, zur Entfernung alles Wein-

*) Poggendorff's Annal. XIX. S. 298.

**) Ibid. S. 441.

***) Ibid. XXI. S. 30.

geistes, im Wasserbade möglichst trocken gemacht. Man nimmt dann den Rückstand wieder in Wasser auf und mischt die dickliche trübe Lösung mit ihrem gleichen Volum Aether, schüttelt die Flüssigkeiten öfters gut durcheinander, hebt die abgeschiedene ätherische Lösung ab und destillirt davon nach dem Filtriren den Aether bis auf weniges ab, gieſst den Aether von Neuem auf die wässerige Lösung des Columboauszuges und wiederholt jenes Verfahren, bis der neu aufgegossene Aether nichts Bedeutendes von Columbin mehr auflöst. Aufser dem Columbin wird hierbei vom Aether auch ein fettes Oel ausgezogen, welches zum gröfsten Theil in dem wenigen Aether gelöst bleibt, den man nicht abdestillirt hat. Der gröfste Theil des Columbins scheidet sich aus diesem Rückstande bald krystallinisch aus. Nach dem Abgieſsen der öligen Mutterlauge (aus der sich bei längerem Stehen in der Kälte noch ziemlich viel Columbin ausscheidet) spült man das rohe Columbin noch ein paar Mal mit kaltem Aether ab und preſst es dann zwischen Fliefspapier stark aus. Es ist dann noch gelb gefärbt. Da die Behandlung mit Thierkohle viel Verlust mit sich bringt und mich doch nicht zum Ziele führte, so löste ich das Columbin noch einmal in kochendem alkohol- und wasserfreiem Aether auf und destillirte den Aether auf $^1/_4$ ab, wo sich dann das Columbin zum gröfsten Theile abschied und zwar schön weifs, während das Fett mit einem anderen Theile des Columbins im zurückgebliebenen Aether gelöst bleibt. Es mufs dann noch ein paar Mal mit kaltem Aether abgespült werden. Jedenfalls mufs man das so erhaltene Columbin auf seine Reinheit prüfen. Es verbrannte, so erhalten, ohne allen Rückstand. Das Schwierigste ist aber, die letzten Reste von Fett völlig zu entfernen. Man erkennt dessen völlige Abwesenheit leicht bei der Auflösung des Columbins in kochender Essigsäure, wo sich dann die geringsten Mengen von Fett, in kleinen Tröpfchen in der Flüssigkeit schwimmend, erkennen lassen. Da sie auch mit durch's Filter gehen, so mufs man das

Umkrystallisiren des Columbins aus Aether noch einmal wiederholen. Bei der ersten Darstellung des Columbins erhielt ich es schon nach dem ersten Umkrystallisiren aus absolutem Aether völlig rein von Fett und blendend weifs. Das Mikroscop liefs durchaus nichts anderes erkennen, als die rhombischen Prismen des Columbins. Von dieser Bereitung wurde zur Analyse I. verwandt. Bei der zweiten Bereitung mufste ich das Columbin zum zweiten Male aus Aether umkrystallisiren, bis es sich bei der Prüfung mit Essigsäure völlig frei von Fett erwies. Es diente dann zur Analyse II. Die Verbrennung geschah nach der im hiesigen Laboratorium gebräuchlichen Weise mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas, wobei sich die Substanz in einem Platinschiffchen befindet.

I. 0,525 Grm. Columbin, bei 115° C. getrocknet, gab :
1,2519 „ Kohlensäure = 65,11 pC. Kohlenstoff.
0,2814 „ Wasser = 5,95 pC. Wasserstoff.

II. 0,5452 „ Columbin, bei 115° getrocknet, gab :
1,3037 „ Kohlensäure = 65,29 pC. Kohlenstoff.
0,2956 „ Wasser = 6,01 pC. Wasserstoff.

Liebig erhielt bei jener obenerwähnten Analyse etwas abweichende Zahlen, nämlich aus 0,500 Grm. Columbin :
1,200 Grm. Kohlensäure = 65,53 pC. Kohlenstoff.
0,278 „ Wasser = 6,17 pC. Wasserstoff.

Nachdem ich indessen mit diesem Körper näher bekannt geworden bin und gesehen habe, wie durch blofses Umkrystallisiren aus Alkohol das Fett nicht wohl völlig zu entfernen ist, so vermuthe ich, dafs das damals von Wittstock an Liebig übersandte Columbin noch eine Spur von Fett enthalten hat, wodurch jene Zahlen etwas abweichend von den meinigen werden mufsten.

Alle meine Bestrebungen, eine zur Bestimmung des Aequivalentes geeignete Verbindung des Columbins zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Ich konnte weder Niederschläge mit Metallsalzen,

noch etwa Doppelsalze erhalten. Emulsin äufserte auf das mit Wasser angeriebene Columbin gar keine Wirkung. Ein Versuch, durch Schmelzen mit wässerigem Kali vielleicht ein Zersetzungsproduct zu erhalten, was Aufschlufs geben könnte, blieb ebenfalls erfolglos, indem bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Wassers das Columbin unverändert gelöst wird, während es ganz zersetzt wird, sobald weniger Wasser zugegen ist; Säuren scheiden im letzteren Falle nur eine braune, huminähnliche Substanz aus der wässerigen Lösung der geschmolzenen Masse aus. Um die Producte der Einwirkung von Chlor und die von Salzsäure zu untersuchen, die nach einem kleinen Versuche gewifs complicirter Art sind, war aber mein Vorrath an Material leider nicht ausreichend.

Die gefundene procentische Zusammensetzung pafst nun recht gut zu dem Verhältnifs : C^{21} H^{11} O^{7}. Da aber die folgenden Stoffe aus der Columbowurzel in einem Aequivalente jeder 42 Aeq. Kohlenstoff enthalten, so nehme ich keinen Anstand, auch im Columbin, unter Verdoppelung jener Formel, 42 Aeq. Kohlenstoff anzunehmen. Es ist dann :

Columbin = C^{42} H^{22} O^{14}.

	berechnet		gefunden	
C^{42}	3155,04	65,33	65,11	65,29
H^{22}	274,56	5,68	5,95	6,01
O^{14}	1400,00	29,09	28,94	28,70
	4829,60	100,00	100,00	100,00.

II. Berberin.

Als ich das Columbin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen suchte, ohne Anwendung von Aether, wurde es hartnäckig begleitet von einer gelben krystallinischen Substanz. Ich versuchte dabei die Anwendung einer schwachen Kalkmilch; beim Kochen löste sich alles mit hellrothbrauner

Farbe auf und ein Zusatz von Salzsäure im Ueberschufs bewirkte zwar in der verdünnten Flüssigkeit anfangs keine Trübung; nach einigem Stehen setzten sich aber aus der goldgelben Lösung ebenso gefärbte Nadeln ab. Um mir mehr von diesem Stoffe zu verschaffen, zog ich eine Portion des trocknen weingeistigen Columboextractes direct mit heifsem Kalkwasser aus. Die schön tief braunrothe Lösung läfst sich ganz gut filtriren. Sie wurde zuerst mit Salzsäure neutralisirt, wobei sich eine fast gänzlich amorphe Substanz, mit wenig gelben krystallinischen Theilchen gemengt, abschied; nach dem Filtriren wurde dann ein Ueberschufs von Salzsäure zugesetzt. Nach 2 Tagen hatte sich ein reichlicher krystallinischer Absatz gebildet. Da er sich beim Auswaschen in reinem Wasser leicht löslich zeigte und das Umkrystallisiren mit grofsem Verluste verbunden ist, so löste ich die noch sauer reagirende Masse in 85 pC. Alkohol und fällte sie wieder durch Zusatz von Aether; mit diesem wurde der Niederschlag dann auch auf dem Filter abgewaschen.

So erhielt ich ein schön hochgelb gefärbtes Pulver, welches sich unter dem Mikroscop als ein sehr verworrenes Krystallaggregat zu erkennen gab. Die wässerige Lösung, ohne saure Reaction, zeigte einen wesentlichen Gehalt an Chlor, gab aber aufserdem mit Gerbstoff, Platinchlorid, Quecksilberchlorid, chlorsaurem und chromsaurem Kali amorphe gelbe Niederschläge; Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lieferten dagegen krystallinische Absätze von verschiedenen Formen. Diese Formen und jene Niederschläge stimmen mit dem Verhalten des Chlorwasserstoff-Berberins, wie es von Fleitmann näher angegeben ist *), so vollkommen überein, dafs mir nur noch die Mittheilung der Analyse übrig bleibt :

0,2046 Grm. des obigen Salzes, bei 110° C. getrocknet, wurde in Wasser gelöst, mit Salpetersäure und salpetersaurem

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. v. Wöhler u. Liebig Bd. LIX.

Silberoxyd bei gelinder Wärme digerirt. So erhielt ich 0,075 Grm. Chlorsilber, entsprechend 9,06 pC. Chlor.

0,2717 Grm., bei 110° C. getrocknet, gab :

0,6247 Grm. Kohlensäure = 62,78 pC. Kohlenstoff.

0,1241 „ Wasser = 5,07 „ Wasserstoff.

Als Aequivalentgewichtszahlen sind hier die von Berzelius in seinen Atomgewichtstabellen 1845 angenommenen zu Grunde gelegt und bei Vergleichung der analytischen Data Anderer, diese auf jene Zahlen reducirt.

Zur Vergleichung stelle ich hier die von Fleitmann gefundenen Zahlen mit den meinigen und den berechneten zusammen :

Das bei 110° C. getrocknete salzsaure Berberin ist :

$$C^{42}\ H^{18}\ N\ O^{9} + H\ Cl + HO = 5022{,}98.$$

	Fleitmann fand : (aus Berberis vulgaris)		Ich erhielt : (aus Cocculus palmatus)	berechnet
C^{42}	62,89	62,53	62,78	62,81
H^{20}	5,44	5,67	5,07	4,97
Cl	9,13	8,80	9,06	8,83.

Zur weiteren Bestätigung stellte ich noch das Doppelsalz mit Platinchlorid dar, ein amorphes gelbes Pulver, was nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 100° C. nichts Wesentliches an Gewicht verliert. Seine Formel ist nach Fleitmann:

$$C^{42}\ H^{18}\ N\ O^{9} + H\ Cl + Pt\ Cl^{2} = 7029{,}14.$$

Der berechnete Platingehalt ist danach : 17,53 pC.; Fleitmann erhielt : 18,11 pC. Ich erhielt aus 0,1027 Grm. der Platinverbindung (aus Cocculus palmatus) 0,0175 Grm. Platin; also 17,04 pC. Eine solche Differenz von ½ pC. Platin, bei Fleitmann über die berechnete Zahl, bei mir unter dieselbe gehend, konnte ich bei einer so einfachen Bestimmung keinem Analysenfehler zuschreiben, entweder hatte ich es also doch mit einer anderen Substanz zu thun, oder, was mir durch die geringe Bräunung meines Niederschlages wahrscheinlich wurde, ich hatte

zu lange und Fleitmann zu kurze Zeit ausgewaschen. Eine neue Portion, in dieser Beziehung mit aller Sorgfalt dargestellt, ergab aus : 0,2247 Grm. dieser Platinverbindung 0,0395 Grm. Platin, also 17,58 pC. Platin, was mit der Formel sehr gut übereinstimmt. Meine Vermuthung, dafs bei zu langem Auswaschen etwas Platinchlorid der Verbindung entzogen wird, bestätigt sich auch durch den Ueberschufs an Kohlenstoff und Wasserstoff, welchen die Verbrennung in der ersten Portion ergab (wovon mir allein noch übrig geblieben war) :

0,441 Grm. desselben gab :

0,7305 Grm. Kohlensäure = 45,22 pC. Kohlenstoff

0,1560 „ Wasser = 3,92 „ Wasserstoff

während die Formel nur C = 44,89 pC. und H = 3,37 pC. verlangt.

Die Identität der organischen Basis in dem von mir aus Cocculus palmatus erhaltenen salzsauren Salze, mit dem in Berberis vulgaris erzeugten Berberin ist aus dem Obigen klar zu ersehen.

Zu den bekannten Eigenschaften des Berberins erlaube ich mir nur noch hinzuzufügen, dafs dasselbe schon beim Destilliren mit Kalkmilch und Bleioxydhydrat Chinolin giebt, was sich durch seinen Geruch und das Verhalten des mit Salzsäure schwach gesäuerten alkalischen Destillates gegen Quecksilberchlorid zu erkennen giebt.

Von Seiten der Therapie dürfte der nicht unbedeutende Gehalt der Columbowurzel an Berberin Beachtung verdienen, da bei Anwendung eines wässerigen Auszugs der Wurzel neben der Stärke das Berberin hauptsächlich in Betracht kommen wird, weil das Columbin in Wasser so gut wie unlöslich ist; auch würde es gut seyn, wenn man die so oft von Insectenlarven ganz durchfressene und von deren Residuis stark erfüllte Columbowurzel durch ein reines, stets gleiches Präparat ersetzen könnte.

Es knüpft sich an das Vorkommen des Berberins in unserer deutschen Berberitze und in der ostindischen und ostafrikanischen Columbo noch ein physiologisches und botanisches Interesse. Wir haben nämlich bisher unter den eigentlichen Alkaloïden — (wozu ich das Caffeïn nicht zähle) — kein Beispiel, dafs die nämliche Basis in Pflanzen erzeugt wird, die nicht in naher natürlicher Verwandtschaft stehen. In Bezug auf die Berberiden sind die Botaniker über die Stellung dieser Familie in ihren natürlichen Systemen, je nach ihrer verschiedenen subjectiven Würdigung der *formalen* Bildungen bei diesen Pflanzen, sehr verschiedener Ansicht und stellen dieselben den Menispermeen, bald ferner, bald näher. Bartling*) stellt aber beide Familien unmittelbar neben einander und bildet aus ihnen die Klasse der Cocculinen, womit die Erzeugung desselben eigenthümlichen Pflanzenstoffs in Pflanzen beider Familien sehr wohl übereinstimmt. Es drängt sich mir dabei die Frage auf, ob nicht bisweilen da, wo die alleinige Beachtung der *formalen* Bildungen über die natürliche Verwandtschaft von Pflanzen verschiedene Ansichten zuläfst, die Beachtung der *substantiellen* Bildungen vortheilhaft zu Rathe gezogen und benutzt werden könnte?

Für die Entwickelung der physiologischen Chemie der *eigenthümlichen* Pflanzenstoffe, die trotz ihres hohen Interesse für die gesammte Chemie noch in völligem Dunkel liegt, ist gewifs die Grundlage und der Ausgangspunkt nicht blofs die allgemeine Kenntnifs vom Verhalten und von den Eigenschaften der aus gewissen Pflanzentheilen dargestellten Körper, sondern es mufs auch aufser dem „Was“ des Inhaltes der Pflanze oder eines Theils derselben auch das „Wo“ und das „Wie“ der Ablagerung möglichst genau bestimmt seyn, wenn sich aus dem gegebenen hinlänglich gesammelten und endlich ineinander

*) Bartling, Ordines natural. plant. p. 240.

greifenden Materiale, mit Hülfe der Organologie, ein für Chemie und Botanik gleich ersprieſsliches Wissen ergeben soll. In der Hoffnung, daſs man hier, wo bisher noch so äufserst wenig geleistet und noch so ungeheuer viel zu thun übrig ist, auch die geringsten Beiträge nicht verschmähen wird, so schlieſse ich hier meine Beobachtungen über das Vorkommen des Columbins und Berberins in der Columbowurzel an, obgleich ich deren Unvollständigkeit selbst wohl einsehe.

Die ganze Wurzel von Cocculus palmatus besteht aus einem weitmaschigen, regelmäſsigen, parenchymatischen Gewebe, von schmalen, meist nur aus Treppengefäſsen bestehenden Gefäſsbündeln durchzogen, die sich in ihrer gröſsten horizontalen Ausdehnung vom Centrum der Wurzel nach ihrer Peripherie erstrecken und sich der letzteren bald mehr, bald weniger nähern. Die äufsersten Schichten des Gewebes werden durch wenige Reihen tafelförmiger Zellen gebildet, die schon das bloſse Auge durch ihre braune Farbe unterscheidet, welche letztere sich gröſstentheils als von einem amorphen gelbbraunen Zelleninhalte herrührend erweist. Dieser Inhalt dürfte vorläufig bei seiner im Verhältniſs zur ganzen Wurzel ganz unbedeutenden Menge hier unerörtert bleiben. Die zunächst liegenden inneren Zellen zeigen vielfach starke goldgelbe Verdickungsschichten, welche die innere Membranfläche bald ganz, doch häufiger nur auf einer Seite bekleiden. Weiter nach dem Innern der Wurzel zu treten die so verdickten Zellen viel seltener auf und fehlen endlich im Centraltheile der Wurzel ganz. Die Membranen der Gefäſse und der Markstrahlenzellen zeigen jene goldgelben Verdickungsschichten ganz allgemein und sehr stark. Als Inhalt der Parenchymzellen findet sich hauptsächlich Stärke in sehr grofsen Körnern. Neben der Stärke zeigt sich in sehr geringer Menge eine gelbe amorphe Substanz. Zu diesen beiden gesellen sich noch, aber fast nur in denjenigen Parenchymzellen, welche zwischen den äufsersten tafelförmigen

Zellenlagen und der Gegend liegen, wo die Gefäfsbündel nach aufsen zu verlaufen, farblose Krystalle; nämlich gerade rhombische Prismen, woran oft noch ziemlich stumpfe Zuspitzungsflächen sehr scharf zu erkennen sind.

Die Prüfung des Verhaltens der gelben Verdickungsschichten und der farblosen Krystalle gegen einige Reagentien ergab Folgendes :

Wasser löste kalt von den gelben Massen sehr wenig auf; die Krystalle wurden davon nicht afficirt.

Alkohol löste von den gelben Massen schon in der Kälte ziemlich viel auf; doch selbst nach zweimaligem Kochen sehr dünner Schnitte mit demselben zeigten die Zellwände noch eine schwache hellgelbe Verdickung. Die Lösung liefs beim Verdunsten auf einem Glasplättchen einen fast ganz amorphen, nur hie und da undeutlich krystallinischen Rückstand.

Kalter Alkohol wirkte auf die Krystalle wenig ein, doch rundeten sich die scharfen Kanten und Ecken der Prismen darin allmählig ab; nach dem Kochen mit Alkohol waren sie nicht mehr in der Wurzel zu finden.

Aether wirkte kalt sehr wenig auf beide Substanzen ein; nach dem Kochen wurde eine sehr blafs grünlich gelbe Lösung erhalten, die verdunstet einen fettig schmierigen, nur hie und da krystallinischen Rückstand hinterliefs; nach dem zweiten Auskochen mit Aether lieferte die farblose Lösung beim Verdunsten sehr kleine, farblose Prismen. In der Wurzel waren diese dann nicht mehr zu finden, dagegen schienen die gelben Verdickungsschichten durch den Aether gar nicht verändert zu seyn; sie wurden jetzt aber von Alkohol leicht und vollständig aufgelöst. Ein Tropfen der Lösung unter dem Mikroscop mit Salzsäure versetzt, gab nach Kurzem gelbe Krystallgruppen, Salpetersäure lieferte gelbe Prismen. Quecksilber-, Platinchlorid und Gerbsäure gaben gelbe amorphe Niederschläge.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dafs das Columbin

in den Zellen der Wurzel im krystallisirten Zustande abgeschieden ist, sowie dafs das Berberin in den gelben Verdickungsschichten der Zellmembranen abgelagert ist, in denen es mit einer fetten Substanz innig gemengt seyn mufs, wodurch es gegen die auflösende Wirkung des Alkohols sichtbar geschützt wird. Als eine bemerkenswerthe weitere Consequenz ergiebt sich aus diesen Beobachtungen, dafs das Berberin eine Ausnahme von dem angenommenen Satze bildet:

„Fast alle Alkaloïde kommen nur in eigenen Höhlen (Se„cretionsbehältern) oder in den sogenannten Milchsaftge„fäfsen, *niemals in der Pflanzenzelle* vor" *).

Ein ganz ähnliches Vorkommen des Berberins beobachtete ich auch in Berberis vulgaris; nur findet es sich hier viel reichlicher und viel reiner. Alle Zellen, vorzüglich stark die Gefäfse und die Holzzellen zeigen, starke goldgelbe Verdickungsschichten. Stärkekörner, doch viel kleiner als in den Columbozellen, finden sich auch hier zahlreich. Nichts ist einfacher, als hier unter dem Mikroscop die characteristischen krystallisirten Berberinsalze zu erkennen: man braucht nur ein Stückchen der Wurzel auf einem Glasplättchen mit absolutem oder 90 pC. Weingeist zu betupfen und neben den so erhaltenen Tropfen der Lösung ein Tröpfchen von Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure zu bringen, mit einem zweiten Plättchen zu bedecken und man sieht die Krystalle gleich anschiefsen, vorzüglich schön die Prismen des salpetersauren Salzes.

III. Columbosäure.

Schon beim Berberin habe ich angeführt, dafs man beim ersten Zusatz von Salzsäure zu dem mit Kalkwasser aus getrocknetem alkoholischem Columboextracte erhaltenen Auszuge

---

*) Schleiden, Grundzüge der Botanik. I. 196.

einen amorphen gelben Niederschlag erhält. Einen im Wesentlichen gleichen Niederschlag, doch unreiner, erhält man beim Digeriren der trüben wässerigen Lösung des weingeistigen Columboextractes mit etwas Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, ehe noch die Ausscheidung des gebildeten Berberinsalzes erfolgt. Ich wusch aus diesen Niederschlägen das anhängende Berberinsalz mit Wasser aus. In der Meinung, dafs diese Substanz hauptsächlich Columbin seyn möchte, löste ich sie in kochender Essigsäure; allerdings schied sich etwas krystallisirtes Columbin aus, der gröfste Theil blieb aber nach allmähligem Verdunsten der Essigsäure als eine harzige gelbe Masse zurück. Beim Uebergiefsen mit Wasser wurde sie opak und zerfiel dann rasch zu einem blafsgelben Pulver, an dem jedoch auch unter dem Mikroscop keine krystallinische Structur zu erkennen war. Beim Auskochen mit Aether wurde ein wenig Columbin ausgezogen und auch von der andern Substanz nicht unbedeutend aufgelöst, nach dem zweiten Ausziehen mit Aether war im Rückstande der Lösung kein Columbin mehr zu erkennen. Sie wurde nun in verdünnter Kalilauge gelöst und in diese Lösung Kohlensäure im Ueberschufs geleitet. Dabei wurden wenige Flocken einer dunkelbraunen Substanz gefällt. Nachdem diese abfiltrirt waren, wurde Chlorwasserstoffsäure in geringem Ueberschusse zugesetzt, wodurch ein starker weifser, flockiger Niederschlag entstand. Während des Auswaschens auf dem Filter verdichtete sich derselbe zu einem blafs strohgelben Pulver, doch ohne alle Krystallisation. Es verbrannte, auf Platinblech erhitzt, mit Flamme ohne fixen Rückstand, zeigte sich frei von Chlorwasserstoffsäure und reagirte auf feuchtes Lackmuspapier stark sauer. Ihr Geschmack ist ähnlich bitter, wie der des Columbins, doch schwächer. Sie löste sich in kaltem Aether nur wenig, in Wasser fast gar nicht, in Essigsäure leichter, doch am besten in Weingeist mit hellgelber Farbe. Kalte Salpetersäure wirkte nicht darauf; selbst concentrirte Schwefelsäure löste bei schwachem Erwärmen die

Substanz anscheinend unzersetzt; auf Zusatz von Wasser scheint sie wieder unverändert gefällt zu werden. Verdünnte Kalilauge löst die Substanz leicht mit hell bräunlichgelber Farbe. Ihre alkoholische Lösung wird von essigsaurem Kupferoxyd nicht gefällt, dagegen giebt sie mit einer alkoholischen Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd einen starken gelben Niederschlag. Durch diesen Niederschlag und durch ihre stark saure Reaction — abgesehen von ihrem amorphen Zustande — ist diese Substanz vom Columbin wesentlich unterschieden. Ich bezeichne dieselbe defshalb als Columbosäure. Aus ihren Lösungen in Weingeist, Aether und Essigsäure erhielt ich sie stets nur als einen gelben firnifsartigen Rückstand. Nachdem ich mich von der Abwesenheit von Stickstoff überzeugt hatte, bekam ich folgende analytische Resultate :

0,2385 Grm. Columbosäure, bei 40° C. getrocknet, verlor bei 100° C. 0,006 Grm. Wasser, und von Neuem bei 115° C. 0,006 Grm. Wasser.

Der Gesammtverlust von 0,012 Grm. Wasser beträgt 5,04 pC.

0,2265 Grm. Columbosäure, bei 115° C. getrocknet, gab:

0,5528 „ Kohlensäure = 66,64 pC. Kohlenstoff.

0,1285 „ Wasser = 6,29 pC. Wasserstoff.

Ich stellte noch die Bleiverbindung dar, durch Fällung der alkoholischen Lösung von Columbosäure mit einer gleichen Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd. Der abfiltrirte Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen. Die Entstehung eines basischen Salzes war hierbei nicht zu verkennen, indem der Alkohol gelb gefärbt ablief; der Niederschlag hatte sich bedeutend vermindert, als der Alkohol farblos ablief, so dafs seine Menge nur für eine Bleibestimmung ausreichte.

0,2632 Grm. basisch columbosaures Bleioxyd, bei 100° C. getrocknet, verlor beim Trocknen bei 130° C. noch 0,0113 Grm. Wasser = 4,29 pC.

0,2632 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes, oder

0,2519 Grm. bei 130° C. getrocknet, gab nach dem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure 0,108 Grm. geglühtes schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend bei 100° C. 30,19 pC. Bleioxyd und bei 130° C : 30,53 pC. Bleioxyd.

Die oben bei der Verbrennung der reinen Säure erhaltenen Zahlen, wie der Bleioxydgehalt im Salze, stimmen beide recht gut mit der Formel :

$$C^{42}\ H^{23}\ O^{18}$$

für die bei 115° C. getrocknete freie Columbosäure, wenn man das Bleisalz als anderthalb basisch betrachtet. Es ist dann :

Columbosäure $= C^{42}\ H^{21}\ O^{11} + HO + 1$ aq.

		berechnet		gefunden
42 Aeq.	Kohlenstoff	3155,04	66,54	66,64
23 „	Wasserstoff	287,04	6,05	6,29
13 „	Sauerstoff	1300,00	27,41	27,07
		4742,08	100,00	100,00.

Die bei 40° C. getrocknete Säure enthielte dann noch 2 Aeq. Wasser mehr, ist also $= C^{42}\ H^{21}\ O^{11} + HO + 3$ aq. Nach dieser Formel ist der berechnete Wasserverlust von 2 Aeq. Wasser = 4,53 pC.; ich fand 5,04 pC., wovon die eine Hälfte bei 100°, die andere bei 115° C. entwich.

Das basisch columbosaure Bleioxyd, bei 100° C. getrocknet, ist :

$$2\ (C^{42}\ H^{24}\ O^{14} + PbO) + PbO$$

$$2\ (C^{42}\ H^{21}\ O^{11} + PbO) + (PbO + HO) + 5\ aq.$$

Diese 5 Aeq. Wasser werden beim Trocknen des Salzes von 100 — 130° C. abgeschieden. Es ist dann, wenn ich : $C^{42}\ H^{21}\ O^{11} = \overline{Col}$ setze,

bei 100° C. : $2\ (PbO + \overline{Col}) + (PbO + HO) + 5$ aq.

	berechnet	gefunden
Aequivalent	13893,17	13857,45
5 Aeq. Wasser	4,05 pC.	4,29 pC.
Bleioxyd	30,12 pC.	30,19 pC.

bei 130° C. : $\dot{2}$ (PbO + $\overline{Col}$) + (PbO + HO).

	berechnet	gefunden
Aequivalent	13330,45	13262,40
Bleioxyd	31,39 pC.	31,54 pC.

Es ergeben sich also für die wasserfreie Columbosäure und ihre Hydrate folgende Formeln:

im Bleisalz bei 130° C. = $C^{42} H^{21} O^{11}$ = $\overline{Col}$
freie Säure bei 115° C. = $C^{42} H^{23} O^{13}$ = $\overline{Col}$ + HO + 1 aq.
„ „ „ 100° C. = $C^{42} H^{24} O^{14}$ = $\overline{Col}$ + HO + 2 aq.
„ „ „ 40° C. = $C^{42} H^{25} O^{15}$ = $\overline{Col}$ + HO + 3 aq.

Ob die freie Säure bei 130° C. ohne Zersetzung ihr letztes Aeq. Wasser abgeben kann, ist zwar sehr wahrscheinlich, jedoch konnte ich diefs aus Mangel an Stoff nicht entscheiden.

Ich habe bisher eine sehr wichtige Frage unberührt gelassen, wie nämlich das Berberin in den Columbozellen enthalten ist, d. h. ob im freien Zustande oder woran gebunden? Dafs es nicht im freien Zustande darin enthalten ist, ergiebt sich aus den Eigenschaften der gelben krystallinischen Massen, die aus einem eingedampften weingeistigen Auszuge mit dem Columbin ausgeschieden werden. Neutrale Reaction und die, im Vergleich mit reinem Berberin, geringere Löslichkeit in Wasser und lichter goldgelbe Farbe zeigen hinlänglich an, dafs hier ein Berberinsalz zugegen ist. Säuren scheiden aus ihrer Auflösung in Wasser, und noch besser, in Kalkwasser, die Columbosäure aus; während von anorganischen Basen in diesen noch unreinen Absätzen nur relativ sehr geringe Mengen von Kali, als Chlorkalium und Salpeter vorhanden waren. (Salpeter ist übrigens in der Wurzel ziemlich reichlich enthalten.) Es kann demnach das Berberin in den Verdickungsschichten der Columbozellen nur als columbosaures Berberin enthalten seyn. Dafs es in Berberis in einer anderen Form enthalten ist, glaube ich nach dem Verhalten der direct aus der Wurzel erhaltenen weingeistigen

Lösung; doch werde ich diefs, sobald es mir möglich ist, näher untersuchen.

Die drei in unverkennbar naher Beziehung stehenden eigenthümlichen Stoffe der Columbowurzel sind also :

Columbin $= C^{42} H^{22} O^{14}$

Columbosäure $= C^{42} H^{21} O^{11} + HO + aq.$

Berberin $= C^{42} H^{18} O^{9} N + HO + aq.$

Drei ganz analoge Substanzen finden sich in einer sehr nah verwandten Menispermee, Anamirta Cocculus, Wright et Arnott; die früher mit Cocculus palmatus, De C. in derselben Gattung, Menispermum L. und später in Cocculus vereinigt wurde. In den Früchten von Anamirta, den sogenannten Kockelskörnern, existiren nach Pelletier und Couerbe *) drei Stoffe :

Pikrotoxin,

Cocculinsäure (Unterpikrotoxinsäure),

Menispermin.

Das basische Menispermin findet sich nach P. et C. nebst der harzigen Cocculinsäure — (die sich unter anderen durch ihre Unlöslichkeit in Aether von der Columbosäure unterscheidet) — in den Schaalen jener Früchte, das fast indifferente stickstofffreie Pikrotoxin dagegen in den inneren Kernen.

Ich kann nun nicht unterlassen, hier einen beachtenswerthen Punct hervorzuheben, der sich in Bezug auf das Vorkommen dieser Stoffe bei beiden Pflanzen herausstellt: In den Kockelskörnern findet sich nämlich die Basis mit der Säure in dem an Gefäfsen reichen Gewebe der Schaalen, während das indifferente Pikrotoxin in dem gefäfsleeren inneren Parenchym der Kerne seinen Sitz hat. Diesem ganz entsprechend findet sich in der Columbowurzel die Basis und die Säure gerade in den Verdickungsschichten der Gefäfse und der den letzteren zunächst liegenden Zellen am reichlichsten; dagegen findet sich in den

*) Annal. d. Pharm. v. Geiger u. Liebig. X. 192.

Zellen desjenigen Theiles des parenchymatischen Gewebes, in dem noch keine Bildung von Gefäfsen auftritt, das Berberin höchst spärlich oder gar nicht, während sich geräde in diesem Theile das indifferente Columbin findet. Dafs sich nun in den älteren Zellen, die jetzt im Inneren der Wurzel liegen und von Gefäfsen durchzogen sind, früher nicht auch Columbin erzeugt haben sollte, als sie dieselbe relative Lage hatten, wie die jetzigen columbinführenden Schichten, ist aber nicht wahrscheinlich. Es drängt sich defshalb die Frage auf, ob nicht der indifferente Stoff als die relativ primäre Bildung in der Pflanze zu betrachten seyn möchte, und ob nicht die Ausbildung von Gefäfsen und deren Function mit dem Zutreten von Stickstoff (in Form von Ammoniak?) zu dem indifferenten Körper, der hierbei in eine Basis und in eine Säure gespalten würde, in einem Causalnexus steht?

Ich lege kein Gewicht darauf, doch ist es bemerkenswerth, wie einfach nach dieser Hypothese sich in der Columbo eine solche Metamorphose darstellen würde :

2 Aeq.	Columbin	=	$C^{84}\ H^{14}\ O^{28}$
+ 1 „	Ammoniak	=	„ H^{3} „ N
		=	$C^{84}\ H^{47}\ O^{28}$ N.
1 „	Berberin	=	$C^{42}\ H^{18}\ O^{9}$ N
1 „	Columbosäure	=	$C^{42}\ H^{21}\ O^{11}$ „
8 „	Wasser	=	„ $H^{8}\ O^{8}$ „
		=	$C^{84}\ H^{47}\ O^{28}$ N.

Meine Versuche, aus Columbin und Ammoniak diese Stoffe zu bilden, blieben bisher freilich alle erfolglos, jedoch möchte ich defshalb nicht an der Möglichkeit jenes Processes zweifeln.

Pelosin.

Cissampelas Pareira Lam., eine amerikanische Menispermee, liefert die Wurzel, welche unter dem Namen : Radix Pareirae

bravae früher mehrfach therapeutische Anwendung fand, jetzt aber nur sehr selten gebraucht wird. Wiggers*) stellte zuerst aus ihr eine organische Basis dar, welche er anfangs Cissampelin, später Pelosin nannte. Die Darstellung und die Eigenschaften dieses Körpers sind vom Entdecker desselben bereits ausführlich beschrieben; ich wende mich defshalb gleich zu seiner bisher unbekannten Zusammensetzung. Ueber die Art seines Vorkommens in der Wurzel mag ich nichts angeben, weil die mir zur Disposition stehenden Wurzeln gewifs sehr alt waren und wie durch sogenannten Trockenmoder verändert schienen.

1. *Reines Pelosin.*

Ich erhielt dasselbe, auf die von Wiggers angegebene Weise dargestellt, niemals krystallinisch, sondern aus seinen Lösungen in absolutem Aether oder in Alkohol stets amorph, zu einem ganz blafsgelben Firnifs austrocknend; zerrieben war es weifs.

0,2114 Grm. Pelosin, bei 120° getrocknet, gab :

0,557 Grm. Kohlensäure = 71,94 pC. Kohlenstoff.
0,1376 „ Wasser = 7,22 „ Wasserstoff.

0,3802 Grm. Pelosin, bei 120° C. getrocknet, gab :

1,0037 Grm. Kohlensäure = 72,08 pC. Kohlenstoff.
0,2411 „ Wasser = 7,04 „ Wasserstoff.

Eine unten angeführte Stickstoffbestimmung im salzsauren Salze hatte bereits sicher ergeben, dafs das Aequivalentverhältnifs von C : N = 36 : 1 ist, wefshalb die Wiederholung hier unterblieb. Es ist also :

$$\text{Pelosin} = N\,H^3\,(C^{36}\,H^{18}\,O^6) = \text{Pel.}$$

*) Annal. d. Pharmac. XXIII, 81.

	berechnet		gefunden	
C^{36}	2704,32	72,28	71,94	72,08
H^{21}	262,08	7,00	7,22	7,04
N	175,06	4,68	„	„
O^6	600,00	16,04	„	„
	3741,46	100,00.		

2. *Pelosinhydrat.*

Es bildet sich überall, wo das reine Pelosin Gelegenheit hat Wasser oder Wasserdampf zu binden, mit grofser Schnelligkeit. Weil es unlöslich in Aether ist, so mufs man defshalb behufs einer Lösung des Pelosins in Aether, sowohl diesen, als das Pelosin vorher völlig entwässern.

0,156 Grm. Pelosinhydrat über Schwefelsäure getrocknet, verlor durchs Trocknen bei 120° C. 0,0128 Grm. Wasser; also 8,21 pC.

Pelosinhydrat = Pel + HO + 2 aq.

		berechnet		gefunden
1 Aeq.	Pelosin	3741,46	91,93	91,79
3 „	Wasser	337,44	8,27	8,21
		4078,90	100,00	100,00.

(Ich schreibe in der Formel : HO + 2 aq., weil sich beim salzsauren und beim chromsauren Salze zeigt, dafs HO durch H Cl und durch Cr O^3 ersetzt wird, während 2 aq. bleiben, welche letztere dann aber durch Pt Cl^2 ausgeschieden werden.)

3. *Chlorwasserstoffsaures Pelosin.*

Die Reindarstellung dieses Salzes im neutralen Zustande gelingt nach dem gewöhnlichen Verfahren bei der amorphen Beschaffenheit des Salzes und der leichten Veränderlichkeit des Pelosins und seiner Salze an der Luft so schlecht, dafs ich vortheilhafter folgenden Weg einschlug : Man leitet in die

wasserhelle Lösung des bei 120° getrockneten Pelosins in Aether, frei von Weingeist und von Wasser, getrocknetes Chlorwasserstoffgas, bis die Lösung eben sauer reagirt; den weifsen flockigen Niederschlag filtrirt man rasch ab und wäscht ihn ununterbrochen mit absolutem Aether aus, bis dieser ein etwas feuchtes Lackmuspapier nicht mehr röthet. Das Filter mit dem Niederschlage wird dann sogleich unter eine Glocke über concentrirte Schwefelsäure gebracht. Bei Anwendung aller Sorgfalt in Bezug auf die Reinheit des Aethers und vollkommenes rasches Auswaschen erhält man so ein rein weifses Pulver, was sich leicht, vollständig und farblos in Wasser und Weingeist löst, doch aus beiden Lösungen amorph firnifsartig zurückbleibt. Es zieht mit grofser Begierde Wasser an, verliert dabei, ohne feucht zu werden, seine pulverige Beschaffenheit und bekommt, von den Rändern der Stückchen ausgehend, ein geschmolzenes bernsteinartiges Ansehen.

a) Wasserfreies chlorwasserstoffsaures Pelosin, bei 110° C. getrocknet.

0,2344 Grm. gab durch Fällung der wässerigen Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, unter Zusatz von etwas Salpetersäure, 0,105 Grm. Chlorsilber = 11,08 pC. Chlor.

0,2307 Grm. gab :

0,5378 Grm. Kohlensäure = 63,65 pC. Kohlenstoff.

0,1368 „ Wasser = 6,58 „ Wasserstoff.

0,3348 Grm. gab :

0,7837 Grm. Kohlensäure = 63,92 pC. Kohlenstoff.

0,1990 „ Wasser = 6,60 „ Wasserstoff.

0,4517 Grm. gab, mit Natronkalk verbrannt :

0,2937 Grm. Platinsalmiak = 4,08 pC. Stickstoff.

Hiernach ist das bei 110° C. getrocknete Salz :

$$Pel + H\,Cl = N\,H^4\,(C^{36}\,H^{18}\,O^6)\,Cl.$$

	berechnet		gefunden	
C^{36}	2704,32	64,44	63,65	63,92
H^{22}	274,56	6,54	6,58	6,60
N	175,06	4,17	4,08	„
O^6	600,00	14,29	14,61	„
Cl	443,28	10,56	11,08	„
	4197,22	100,00	100,00.	

b) Wasserhaltiges chlorwasserstoffsaures Pelosin.

Das nach obiger Methode dargestellte Salz zieht an der Luft sehr rasch eine bestimmte Menge Wasser an. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure wurde es bei 110° C. getrocknet. Hierbei verlor :

0,2427 Grm. Salz 0,0120 Grm. Wasser = 4,95 pC.
0,4057 „ „ 0,0208 „ „ = 5,13 „

Das über Schwefelsäure getrocknete chlorwasserstoffsaure Pelosin ist also :

Pel + H Cl + 2 aq.

	berechnet		gefunden	
Pel H Cl	4197,22	94,94	95,05	94,87
2 HO	224,96	5,06	4,95	5,13
	4422,18	100,00	100,00	100,00.

4. *Pelosin-Platinchlorid.*

Ich stellte es dar durch Fällung einer alkoholischen Lösung des reinen salzsauren Pelosins mit Platinchlorid; wusch zuerst mit Alkohol und zuletzt mit Wasser aus. Da es sehr schwer auszuwaschen ist, bräunt sich der anfangs ganz blafsgelbe Niederschlag leicht an den Rändern etwas. Getrocknet ist es ein völlig amorphes, äufserst elektrisches Pulver. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure verliert es bei 110° C. nichts Wesentliches an Gewicht.

Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es, bläht sich ungemein

stark auf und verbreitet dabei einen höchst unangenehmen durchdringenden Geruch (nach Leukolin und Carbolsäure?).

Zur Analyse wurde es bei 110° C. getrocknet.

1) 0,0920 Grm. Pelosinplatinchlorid gab :

0,0176 Grm. Platin = ... 19,13 pC.

2) 0,1448 Grm. Pelosinplatinchlorid, von anderer Bereitung, gab :

0,0287 Grm. Platin = ... 19,82 „

Mittel 19,48 pC.

0,2965 Grm. Pelosinplatinchlorid (von 1) gab :

0,4727 Grm. Kohlensäure = 43,53 pC. Kohlenstoff.

0,1305 „ Wasser = 4,88 „ Wasserstoff.

(Wie sich aus der Vergleichung des in 1) gefundenen Platingehaltes und aus der gefundenen Menge von C und H mit der berechneten Menge ergiebt, war ich bei Darstellung dieser Portion wieder in den Fehler des zu langen Auswaschens verfallen.)

Pel H Cl + Pt Cl^2.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C^{36}	2704,32	42,82	43,53	„
H^{22}	274,56	4,35	4,88	„
N	175,06	2,77	„	„
O^6	600,00	9,50	„	„
Pt	1232,08	19,50	19,13	19,82
Cl^3	1329,84	21,06	„	„
	6315,86	100,00.		

5. *Chromsaures Pelosin.*

Saures chromsaures Kali giebt in einer Auflösung von salzsaurem Pelosin einen flockigen, lebhaft gelben Niederschlag, der indessen beim Auswaschen und Trocknen seine schöne gelbe Farbe verliert und schmutzig gelbbraun wird; selbst im trocknen Zustande dunkelt er unter der Luftpumpe stets mehr nach. Beim

Erhitzen auf 80° C. wird das Salz rasch dunkelbraun, so wie aber die Temperatur nur etwas über 100° C. gekommen ist, verschwindet alles Organische sehr rasch und unter Entwicklung von Leukolin und Carbolsäure bleibt nur wenig Kohle mit dem Chromoxyd gemengt zurück.

0,1936 Grm., wie auch das Folgende, nur über Schwefelsäure getrocknet, gab : 0,0214 Grm. Chromoxyd = 14,52 pC. Chromsäure.

0,2308 Grm. chromsaures Pelosin gab :

0,0256 Grm. Chromoxyd = 14,56 Chromsäure.

0,3659 Grm. chromsaures Pelosin gab :

0,7916 Grm. Kohlensäure = 59,07 pC. Kohlenstoff.

0,1829 „ Wasser = 5,55 „ Wasserstoff.

Läfst sich nach obigem Verhalten dieses Salzes auch kein genaues analytisches Resultat erwarten, so genügt das erhaltene doch, um zu zeigen, dafs das saure chromsaure Kali aus salzsaurem Pelosin nicht — wie beim Berberin — saures Salz fällt, sondern neutrales.

Pel + Cr O^3 + 2 aq.

	berechnet		gefunden	
C^{36}	2704,32	58,85	59,07	„
H^{23}	287,04	6,24	5,55	„
N	175,06	3,81	„	„
O^8	800,00	17,41	„	„
Cr O^3	628,87	13,69	14,52	14,56
	4595,29	100,00.		

Pellutein.

Wenn das Pelosinhydrat der Einwirkung der Luft und des Lichtes, zumal bei Gegenwart von Feuchtigkeit, längere Zeit ausgesetzt wird, so färbt sich das weifse Pulver allmählig intensiv gelb. Dafs sich dabei Ammoniak entwickelt, hatte ich deutlich

zu bemerken Gelegenheit. Es ist dann, auch nach dem Trocknen, in absolutem Aether nicht mehr löslich. Ich suchte durch mehrmaliges Kochen mit Wasser in einer flachen Schaale das noch etwa unveränderte Pelosinhydrat in diesen Körper überzuführen.

Aether löste dann auch wirklich nichts mehr daraus auf. Ich behandelte nun die Masse mit kochendem absolutem Alkohol, der eine braune huminähnliche Substanz in nicht bedeutender Menge ungelöst zurück liefs. Die ausgeschiedene flockige, hell bräunlichgelbe Masse, die sich nach dem Erkalten aus dem Alkohol abgeschieden hatte, filtrirte ich ab, spülte sie noch mit etwas kaltem Alkohol ab und trocknete sie.

Ich wähle für diese Substanz, um sie kurz zu bezeichnen, den Namen Pelluteïn (aus Pelosinum und Luteum gebildet). Sie verhält sich gegen Säuren und andere Reagentien ganz ähnlich, wie das Pelosin, mit Ausnahme ihrer Unlöslichkeit in Aether und der dunkleren gelben Farbe der Niederschläge, die sie mit Reagentien giebt.

0,3529 Grm. Pelluteïn, bei 110° C. getrocknet, gab :

0,9563 Grm. Kohlensäure = 73,99 pC. Kohlenstoff.

0,1965 „ Wasser = 6,18 „ Wasserstoff.

0,4280 Grm. Pelluteïn, bei 110° getrocknet, gab mit Natronkalk 0,1155 Grm. metallisches Platin, entsprechend : 3,84 pC. Stickstoff.

Danach ist :

$$\text{Pelluteïn} = N\,H^3\,(C^{42}\,H^{18}\,O^7).$$

	berechnet		gefunden
C^{42}	3155,04	73,51	73,99
H^{21}	262,08	6,10	6,18
N	175,06	4,08	3,84
O^7	700,00	16,31	15,99
	4292,18	100,00	100,00.

Das Pelluteïnplatinchlorid, auf die gewöhnliche Weise dargestellt, ist dem Pelosinplatinchlorid ganz ähnlich, nur dunkler gefärbt.

0,3917 Grm. Pelluteïnplatinchlorid gab 0,0692 Platin = 17,69 pC.
0,4242 „ „ „ 0,0763 „ = 17,99 „

Mittel : 17,84 pC. Platin.

Hiernach ist das Aequivalent vom Pelluteïnplatinchlorid = 6906,27 und das des Pelluteïns = 4331,87. Nach obiger Formel ist das berechnete Aequivalent des ersteren = 6866,58; des letzteren 4292,18.

Bei Vergleichung der Eigenschaften des Pelosins mit denen des Bebeerins, welches Maclagan und Tilley *) aus der Rinde einer baumartigen südamerikanischen Laurinee, Nectandra Rhodiei, rein darstellten und beschrieben, kann man die Vermuthung kaum unterdrücken, dafs diese beide Basen identisch seyn dürften; auch die analytischen Data weichen von denen des Pelosins nicht sehr bedeutend ab. Nur ein Punkt ist es, in dem ich in Bezug auf das chemische Verhalten einen deutlichen Unterschied wahrnahm; es ist die Verschiedenheit der Zersetzungsproducte beim Erhitzen der Platindoppelsalze, die sich schon durch den Geruch sehr wahrnehmbar erkennen läfst. Das Pelosinplatinchlorid entwickelt dabei einen höchst unangenehmen Geruch, wie der eines Gemenges von Leukolin und Carbolsäure; das Bebeerinplatinchlorid verbreitet dagegen bei seiner Zersetzung einen angenehmen Geruch, der hauptsächlich an Bittermandelöl erinnert, also an einen Körper, der als Zersetzungsproduct von Stoffen aus der Familie der Laurineen so häufig auftritt. Aber auch in der Zusammensetzung, zumal im Gehalt an Wasserstoff, weicht das Bebeerin wesentlich von Pelosin ab, so dafs diese beiden Basen jedenfalls als verschiedene Substanzen zu betrachten sind.

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharmac. XLVIII, 109 u. LV, 105.

Zum Schlusse kann ich nicht unterlassen zu bemerken, dafs ich diese Arbeit in dem Laboratorium zu Göttingen ausgeführt habe und dafs ich zur gröfsten Erleichterung einen Theil von vorbereitetem Material dazu der Freigebigkeit des Hrn. Apothekers Hildebrand zu Hannover verdanke.

Vorläufige Notiz über die Bestandtheile der Epheusaamen;

von Prof. *L. Posselt.*

Aus mehreren Gründen schien mir die Untersuchung der Saamen von Hedera helix L. interessant. Es gehört diese Pflanze zu einer Familie, welche keinen weiteren Repräsentanten in Europa besitzt. Die Saamen enthalten ein ungewöhnlich gebildetes Eiweifs (albumen gnumosum, Gaertner) kein Stärkemehl und nicht sehr viel Fett. Diese Klasse von Saamen ist noch sehr wenig untersucht und es ist kaum bekannt, welche Körper in den stärkemehl- und fettlosen Saamen die Rolle dieser stickstofffreien Verbindungen übernehmen. Da in jedem Saamen stickstofffreie Substanzen, neben dem stickstoffhaltigen Eiweifs etc., vorhanden seyn müssen und bei Hedera helix das Stärkemehl ganz fehlt und das Fett in nicht sehr grofser Menge vorhanden ist, so schlofs ich daraus, dafs eigenthümliche Verbindungen zugegen seyn müssen, welche bei dem Keimen die Rolle Jener zu spielen haben. In der That irrte ich mich in meiner Voraussetzung nicht. Auch der Geschmack der Saamen beweist die Gegenwart eigenthümlicher Körper, er ist nämlich aufserordentlich kratzend und bringt im Schlunde ein lange andauerndes, höchst unangenehmes Gefühl von Trockenheit hervor. Die Frucht dieser Pflanze ist eine erbsengrofse schwarze Beere; das Fleisch

derselben untersuchte ich bis jetzt nicht genauer, doch scheint es mir hauptsächlich aus Pectin zu bestehen, indem es mit sehr viel Wasser noch eine steife Gallerte bildet. In diesem Fleische liegen einige Saamen von der Gröfse des Semen Cynosbati. Sie enthalten, soweit ich sie bis jetzt untersuchte: 1) eine stickstoffhaltige, dem Emulsin ähnliche Substanz, 2) Fett, 3) zwei eigenthümliche Säuren, 4) Zucker, und endlich etwas Pectin und anorganische Salze. Leider reichte mein eingesammelter Vorrath an Saamen nicht hin, um die Untersuchung beendigen zu können und ich theile hier vorläufig meine Erfahrungen mit, unter dem Vorbehalt, sie bis nächsten Sommer mit frischem Material vollends zu beendigen.

Die gepulverten frischen Saamen wurden mit Aether behandelt, um das Fett auszuziehen. Ich erhielt hierbei ein grün gefärbtes Oel, welches, einige Tage an einen kühlen Ort gestellt, erstarrte. Durch Pressen zwischen Fliefspapier trennte ich es in ein flüssiges und ein festes Fett. Das flüssige Oel, durch Ausziehen des Papiers mit Aether erhalten, erwies sich als Oleïn. Es verseifte sich nämlich sehr leicht und das dargestellte Bleisalz war löslich in Aether. Näher wurde es nicht untersucht.

Das feste Fett ist ziemlich schwer verseifbar, so dafs es mit Kalihydrat geschmolzen werden mufs, um die Verseifung vollständig zu bewirken. Nachdem ein klarer Seifenleim dargestellt war, wurde er durch mehrmaliges Aussalzen gereinigt und dann mit Weinsäure zerlegt. Die so erhaltene Fettmasse erstarrte krystallinisch und war von blendend weifser Farbe. Sie wurde in heifsem Alkolol leicht gelöst und krystallisirte daraus in ansehnlichen, perlmutterglänzenden, schneeweifsen Blättern. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wurde sie, soweit es die geringe Menge zuliefs, gereinigt, bis der Schmelzpunct ganz constant auf 30° C. blieb. Höher konnte derselbe trotz mehrmaligen Umkrystallisirens nicht gebracht werden. Sie war leicht

pulverisirbar, schmolz in der Wärme der Hand, zerlegte kohlensaures Natron unter Brausen, das Natronsalz in absolutem Alkohol gelöst und mit Silbersalpeter niedergeschlagen, lieferte ein blendend weifses Silbersalz, welches an dem Licht sich färbte und folgendes Resultat lieferte :

I. 0,2500 Grm. Substanz gab 0,0655 Silber, entspricht 27,4 Ag,
II. 0,4220 „ „ „ 0,1160 „ „ 27,64 „

Eine Elementaranalyse konnte wegen Mangel an Material nicht vorgenommen werden und ich verspare diese auf nächstes Frühjahr. Der constante Schmelzpunct und das Aussehen der Säure scheinen für eine besondere Fettsäure zu sprechen, doch ist es möglich, dafs noch Oelsäure beigemengt war, wodurch der Schmelzpunct herabgedrückt worden seyn kann.

Die mit Aether erschöpften gepulverten Saamen wurden nun mit Alkohol übergossen und das Gemenge zum Kochen erhitzt, und hierauf durch Abseihen und Pressen der Alkohol getrennt. Diese Operation wurde wiederholt. Die alkoholischen Lösungen wurden, um den Alkohol zu trennen, destillirt. Nachdem der vierte Theil des Alkohols übergegangen war, schied sich plötzlich eine Substanz in Masse ab, wodurch ein Stofsen und Ueberlaufen der Flüssigkeit entstand. Ich liefs erkalten und erhielt eine undeutlich krystallisirte, gelbliche Substanz, unreine Hederinsäure. Nur durch Zufall gelang es mir bis jetzt, etwas davon vollständig rein zu erhalten und ich mufs die genaue Angabe der Reinigungsmethode dieser Säure auf später versparen, weil ich noch keine genügende aufgefunden habe. Es krystallisirte in einer Flasche, welche ein Gemenge von alkoholischer Lösung der Hederinsäure mit Aether enthielt, diese Säure in reinem Zustande heraus. Später wollte es mir nicht mehr gelingen, nach dieser Methode ganz reine Substanz zu erhalten. Ihre Eigenschaften sind folgende :

Sie ist von blendend weifser Farbe, aus Alkohol krystallisirt sie in feinen weichen Nadeln und Blättchen, ihre alkoho-

lische Lösung reagirt schwach sauer. In Wasser ist sie unlöslich. Auch in Aether löst sie sich nicht auf. Aus einer concentrirten alkoholischen Lösung wird sie durch Aether gefällt. Sie ist geruchlos und hat den eigenthümlichen Geschmack des Epheusaamens in hohem Grade. Mit Basen vereinigt sie sich zu neutral reagirenden Salzen und treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. Die Salze können nicht krystallisirt erhalten werden, sondern sie bilden gallertartige Verbindungen, die in Wasser meist unlöslich, in Alkohol dagegen löslich sind.

Das Kali- und Ammoniaksalz sind in Wasser schwer löslich und scheiden sich nach längerem Stehen als gallertartige farblose Niederschläge ab. Das Kalk- und Barytsalz sind unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol, sie bilden ebenfalls gelatinirende Massen, die zu weifsem Pulver eintrocknen. Mit Bleioxyd geht die Säure mehrere Verbindungen ein, je nachdem man aus neutraler oder saurer Lösung das Salz bereitet. Das Silbersalz ist von weifser Farbe und wird erhalten durch Niederschlagen des in Alkohol gelösten hederinsauren Ammoniaks mit salpetersaurem Silberoxyd, es ist löslich in Alkohol und kann damit ohne Zersetzung gekocht werden, beim Erkalten scheidet es sich krystallinisch ab. Die reine Säure enthält 5,4 pC. Krystallwasser, welches sie bei 100° verliert. In der Wärme schmilzt sie nicht, sie verbreitet einen eigenthümlichen brenzlichen Geruch und wird unter Hinterlassung von Kohle völlig zerlegt. Mit Vitriolöl übergossen löst sie sich und die Lösung färbt sich auf das Prächtigste purpurroth, welche Farbe auch nach mehreren Tagen nicht verschwindet.

Die bei 100° getrocknete reine Säure gab folgendes Resultat bei der Elementaranalyse :

I.			II.		
0,1673 Substanz	CO_2	0,408	0,2725 Substanz	CO_2	0,664
	HO	0.1415		HO	0,231
	C	66,49		C	66,43
	H	9,50		H	9,41
	O	24,01		O	24,16.

0,498 Grm., bei 100° längere Zeit getrocknet, verloren 0,026 = 5,42 pC.

Das Mischungsgewicht der Säure konnte ich noch nicht genau bestimmen, weil die Salze aus nicht ganz reiner Substanz bereitet waren und defshalb etwas schwankende Resultate lieferten, ich ziehe es daher vor, die Formel erst später bei genauer Prüfung zu liefern.

Die Reinigung der rohen Heredinsäure wird erschwert durch eine zweite in den Saamen enthaltene Säure, welche jener beigemengt ist, und so verschieden auch ihre Eigenschaften sind, doch aufserordentlich hartnäckig zurückgehalten wird.

Ich habe diese Säure noch nicht rein dargestellt, ihre Eigenschaften, soweit ich sie bis jetzt kenne, sind folgende: Sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, eine concentrirtere Lösung davon verschaffte ich mir auf folgende Weise. Die mit Aether und Alkohol erschöpften Saamen enthalten noch eine grofse Menge davon. Sie wurden defshalb mit Wasser gekocht und die erhaltene Lösung mit Essigsäure angesäuert und mit überschüssigem Bleizucker gefällt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, hierauf die klare bleihaltige Lösung mit Ammoniak versetzt. Es fiel nun das unreine Bleisalz zu Boden. Dasselbe ist von schön schwefelgelber Farbe, es wurde abfiltrirt, etwas ausgewaschen, wobei es an Menge abnimmt und sodann mit Wasser zu einem Brei zerrieben und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung enthält die unreine Säure. Durch Abdampfen konnte sie nicht krystallisirt erhalten werden, die Flüssigkeit färbte sich unter Zersetzung. Ihre wässerige

Lösung ist farblos, von saurem Geschmack und saurer Reaction, geruchlos. Sehr ausgezeichnet ist diese Säure durch folgende Reactionen. Ihre Verbindungen mit Alkalien sind schön *gelb* gefärbt und löslich in Wasser. Dadurch läfst sich ihre Gegenwart überall leicht erkennen, und daher kommt es, dafs die unreine Hederinsäure, in Kali gelöst, sich gelb färbt, was, wie oben angegeben, die reine Säure nicht thut. Mit salpetersaurem Silberoxyd erwärmt, reducirt sie das Silber sehr leicht und vollkommen, ebenso das Quecksilberoxydul. Mit Baryt- und Bleioxydsalzen gelber Niederschlag, ebenso mit Chlorcalcium und Ammoniak, und Sublimat und Ammoniak. Mit Leimlösung, mit Eisenvitriol und mit Eisenoxydsalzen keinen Niederschlag, mit letzteren entsteht jedoch eine dunkelgrüne Färbung. Schwefelsaures Kupferoxyd giebt einen grünlichen Niederschlag. Die leichte Zersetzbarkeit der Säure an der Luft und ihre Reaction mit Eisenoxydsalzen scheint dafür zu sprechen, dafs sie in die Nähe der Gerbstoffe gehört, sie verdient jedenfalls der ausgezeichneten Farbe ihrer Salze wegen eine nähere Untersuchung.

Untersuchung einer neuen Sorte von Balsamum Copaivae;

von *Demselben.*

Die bisher im Handel beobachteten Sorten von Balsamum Copaivae sind bekanntlich dadurch ausgezeichnet, dafs sie eine Säure (ein saures Harz), Copaivasäure, enthalten, wefshalb sie, mit Kali- oder Ammoniak-Lösung im richtigen Verhältnifs zusammengemischt, damit eine mehr oder weniger klare Lösung bilden, aus welcher sich bei letzterer nach einiger Zeit Krystalle des Ammoniaksalzes absetzen. Tritt diese Reaction nicht ein

so nahm man bisher an, der Balsam sey verfälscht, und zwar mit fettem Oel, Therebenthin u. dgl.

Es findet sich aber in neuerer Zeit ein Balsam im Handel, welcher diese Reactionen nicht zeigt, ohne dafs er defshalb verfälscht wäre. Derselbe wurde direct aus London von einem der achtbarsten Häuser daselbst bezogen, welches die Versicherung beifügte, die Waare sey ächt, unverfälscht und stamme aus Brasilien. Diese Versicherung wurde durch die Analyse bestätigt und es mufs defshalb der Schlufs gezogen werden, dafs eine Copaivera-Art, oder ein verwandtes Genus, einen Balsam erzeugt, der zwar mit dem gewöhnlichen Balsamum Copaivae Aehnlichkeiten besitzt, seiner inneren Natur nach jedoch wesentlich davon abweicht.

Bei der folgenden Untersuchung ging mir einer meiner eifrigsten Schüler, stud. pharm. Finner, hülfreich zur Hand, indem er die Verbrennungen meist ausführte.

Der fragliche Balsam ist dünnflüssiger, von hellerer gelber Farbe, als der gewöhnliche, so dafs er schon dadurch sich auffallend unterscheidet. Er besitzt den eigenthümlichen unangenehmen Geruch des Balsam. Copaivae und den specifischen anhaltenden Geschmack in voller Reinheit. Sein spec. Gewicht ist 0,94. Mit Kalilösung oder Ammoniak zusammengemischt, bleibt er in allen Verhältnissen trübe und bildet damit niemals ein seifenartiges Gemenge; nach einiger Zeit trennt er sich wieder von jenen Flüssigkeiten. In Alkohol löst er sich nicht vollkommen auf, was doch der gewöhnliche leicht thut, sondern er bildete damit eine milchige Flüssigkeit. Diefs rührt von einem in ihm enthaltenen, in Alkohol unlöslichen Harze her. Er enthält 82 pC. Oel und 18 pC. Harz.

Um das ätherische Oel rein zu erhalten, wurde der Balsam unter Zusatz von Wasser der Destillation unterworfen. Es gehen hierbei auf 1 Theil Oel ungefähr 32 Theile Wasser über. Das übergegangene Oel wurde unter frischem Zusatz von Wasser

nochmals der Destillation unterworfen und das so erhaltene wasserhelle Oel mittelst Chlorcalcium getrocknet. Es ist ein farbloses dickflüssiges Oel von starkem und reinem Copaivageruch, scharfem, brennendem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist = 0,91. Der Kochpunkt ist bei 252° C. Die Hitze steigt schnell und anhaltend und das kochende Oel unterliegt einer Zersetzung. Es färbt sich gelblich, wird zähflüssig, dann braun, dick und klebrig und zuletzt wird es unter Abscheidung von Kohle völlig zerlegt. Aus diesem Grunde kann das spec. Gewicht des Dampfes nicht bestimmt werden. Mit Aether ist es in allen Verhältnissen mischbar, nicht aber mit absolutem Alkohol, von welchem es eine ziemlich grofse Menge zur völligen Lösung bedarf, gewöhnlicher Alkohol löst es nur höchst schwierig auf. Leitet man trocknes salzsaures Gas hinein, so verschluckt es dasselbe begierig und verbindet sich damit zu einer braunen, ins rothe fallenden Flüssigkeit, die, wenn sie gesättigt ist, an der Luft raucht. Aus derselben konnte weder durch Stehenlassen, noch durch Erkälten eine krystallisirbare Verbindung abgeschieden werden.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate :

$$0{,}245 \text{ Grm. gaben} \left\{ \begin{matrix} CO_2 & HO \\ 0{,}7916 & 0{,}2595 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} C & 88{,}13 \\ H & 11{,}77. \end{matrix} \right.$$

Nach dieser Analyse gehört also das Oel zu den sauerstofffreien, nach der allgemeinen Formel : C_{10} H_8 zusammengesetzten Kohlenwasserstoffarten. Es unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Copaivaöl durch seine Dickflüssigkeit, sein Verhalten zu Alkohol, zu salzsaurem Gas und seinen Kochpunkt, wesentlich und nähert sich ihm nur durch den Geruch und das Vorkommen. Ich schlage für dasselbe den Namen Para-Copaivaöl vor.

Salpetersäure von 1,32 spec. Gewicht wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Oel ein. Beim Erhitzen tritt heftige Reaction auf und das Oel verwandelt sich in einen harz-

artigen Körper. Läfst man ziemlich verdünnte Salpetersäure einwirken, so kocht die Mischung ruhig, ohne überzusteigen und das Oel löst sich im Verlauf einiger Tage vollständig in der Flüssigkeit auf. Es entweicht dabei salpetrige Säure, Kohlensäure und flüchtige, eigenthümliche, mit Bleiessig einen Niederschlag bildende, nicht näher untersuchte Säuren. Der Rückstand abgedampft und mit Wasser verdünnt, liefert ein saures, durch Salpetersäure nicht weiter angreifbares Harz und eine krystallisirbare Säure; letztere bleibt gelöst, während ersteres niederfällt. Dieses Harz ist von gelbrother Farbe, in kochendem Wasser etwas löslich und sich beim Erkalten milchig wieder abscheidend. In Aether und Alkohol löst es sich leicht auf und aus der alkoholischen Lösung setzen sich nach längerer Zeit einzelne Harzkryställchen ab. Es reagirt stark sauer und verbindet sich mit Kali oder Ammoniak zu rothen, in Wasser löslichen, neutralen schmierigen Verbindungen.

Die Säure, welche man erhält, wenn die abgedampfte salpetersaure Lösung des Oels, durch Vermischen mit Wasser von dem eben angegebenen Harze befreit ist, krystallisirt in feinen, farblosen, durchsichtigen Blättchen. Sie ist leicht löslich in Wasser, Weingeist, Aether und Steinöl, ist geruchlos und von bitterlichem Geschmacke. Sie reagirt schwach sauer. Trotz der Anwendung einer grofsen Masse ätherischen Oeles wurde nur eine so geringe Quantität davon erhalten, dafs keine weiteren Versuche damit möglich waren, so interessant dieselben zu werden versprachen.

Rauchende Salpetersäure verpufft mit dem Paracopaivaöl ohne Anwendung von Wärme, Jod dagegen löst sich darin auf, ohne eine heftige Reaction hervorzubringen. Chlor wirkt heftig auf dasselbe ein, es entstehen Dämpfe von salzsaurem Gas und die Masse wird gelb und klebrig. Vitriolöl färbt es dunkel violettroth.

Der Unterschied zwischen den Harzen der beiden Sorten

von Copaivabalsam ist noch gröfser, als der zwischen den ätherischen Oelen, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird.

Um die Harze rein zu erhalten, wurde der durch Destillation mit Wasser von dem gröfsten Theil des ätherischen Oels befreite Balsam noch längere Zeit mit Wasser gekocht, bis zuletzt jede Spur von Geruch entschwunden war.

Es bleibt ein hellbraunes, zerreibliches Harz zurück, welches aus zwei verschiedenen Harzen besteht, die aber beide durchaus indifferent sind und sich leicht durch Alkohol trennen lassen. Das eine derselben löst sich sehr leicht im Alkohol auf, während das andere selbst in heifsem absolutem Alkohol kaum löslich ist.

Das in *Alkohol lösliche Harz* macht die gröfste Menge aus und kann leicht rein erhalten werden durch mehrmaliges Lösen in Alkohol, wobei das zweite Harz vollständig zurück bleibt.

Es ist von hellgelber Farbe, in der Kälte leicht zerreiblich, in schwacher Wärme schon erweichend und bei wenig erhöhter Temperatur sich zersetzend. Es färbt sich dabei dunkler und wird zähflüssig. In schwachem kochendem Alkohol löst es sich auf, scheidet sich aber beim Erkalten zum gröfsten Theil in weifsen Flocken wieder aus. In starkem Alkohol ist es auch in der Kälte leicht löslich, ebenso in Aether und Steinöl. Die alkoholische Lösung reagirt durchaus nicht sauer, beim Stehenlassen scheidet sich das Harz im Verhältnifs als der Alkohol verdunstet zu Tröpfchen ab, die keine Spur einer krystallinischen Textur wahrnehmen lassen. Mit essigsaurem Kupferoxyd entsteht kein Niederschlag. In Kalilösung oder Ammoniak löst es sich nicht auf.

I. Subst. 0,2004 Grm. gaben $\left\{\begin{matrix}CO_2 & 0{,}4315\\ H & 0{,}1361\end{matrix}\right\}$ entspricht $\left\{\begin{matrix}C & 59{,}98\\ H & 8{,}48\\ O & 31{,}54\end{matrix}\right.$

II. Subst. 0,3578 Grm. gaben $\left\{\begin{matrix}CO_2 & 0{,}788\\ H & 0{,}2657\end{matrix}\right\}$ entspricht $\left\{\begin{matrix}C & 60{,}06\\ H & 8{,}27\\ O & 31{,}77\end{matrix}\right.$

Das in ***Alkohol unlösliche Harz*** bleibt bei der Bereitung des ersteren im Glase zurück. Es wird noch mehrmals mit absolutem Alkohol ausgekocht, um es ganz rein zu erhalten, wobei seine Menge sich ziemlich vermindert und endlich in Aether gelöst, die ätherische Lösung filtrirt und auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, um die letzten Spuren von Aether zu verjagen.

Es besitzt dieselbe Farbe, wie das Vorhergehende, ist unlöslich in verdünntem Alkohol, schwer löslich in kochendem absolutem und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten zum gröfsten Theil wieder ab. In Aether und Steinöl ist es leicht löslich. Die Lösung reagirt nicht sauer und es konnten keine Krystalle aus derselben erhalten werden. In Kalilösung oder Ammoniak ist es vollkommen unlöslich, es bildet damit beim Kochen eine milchige Trübung, das Harz scheidet sich aber in der Ruhe wieder völlig aus. Mit essigsaurem Kupferoxyd entsteht ein schwacher Niederschlag. Es ist schwer schmelzbar.

Die Elementaranalyse zweier Proben verschiedener Bereitungsart ergab folgendes Resultat:

I. 0,201 Grm. gaben $\left\{\begin{matrix}CO_2 & 0{,}6026\\ H & 0{,}191\end{matrix}\right\}$ entspricht $\left\{\begin{matrix}C & 81{,}76\\ H & 10{,}56\\ O & 7{,}68\end{matrix}\right.$

II. 0,305 Grm. gaben $\left\{\begin{matrix}CO_2 & 0{,}92\\ H & 0{,}3074\end{matrix}\right\}$ entspricht $\left\{\begin{matrix}C & 82{,}12\\ H & 10{,}48\\ O & 7{,}4.\end{matrix}\right.$

Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali ausgeführt, indem ohne Zusatz des letzteren niemals völlige Verbrennung erzielt werden konnte.

Das Mischungsgewicht der so eben beschriebenen Harze zu erforschen wollte mir nicht gelingen, weil sie so sehr indifferenter Natur sind und ich keine Verbindung derselben mit Basen darstellen konnte.

So unvollständig nun auch die mitgetheilte Untersuchung ist, so geht doch so viel daraus hervor, dafs die fragliche Sorte des Copaivabalsams unverfälscht ist und sich sehr wesentlich von der bisher untersuchten unterscheidet. Ich hatte leider keine Gelegenheit, über die Wirksamkeit dieses Arzneimittels Versuche anzustellen und lasse es daher dahin gestellt, ob es statt des echten Balsams in Anwendung gezogen werden darf, bezweifle es jedoch. Interessant wäre es zu erfahren, von welcher Pflanze dieser Balsam herstammt, weil er dem Geruche nach so sehr mit dem echten Copaivabalsam übereinstimmt und in der Zusammensetzung doch so wesentlich davon abweicht.

Ueber einige Verbindungen des Siliciums;

von *Isidor Pierre.*

Das häufige Vorkommen der Kieselsäure in den verschiedenen Mineralsubstanzen der Erdrinde macht das Studium derselben für den Chemiker, Mineralogen und Geologen besonders interessant und es haben sich daher auch zu verschiedenen Zeiten ausgezeichnete Chemiker mit der Untersuchung der Verbindungen des Siliciums, namentlich der Kieselsäure beschäftigt.

Man weifs, dafs die Chemiker noch nicht über das Aequivalent des Siliciums einig sind; einige nehmen dasselbe zu 266,82 an, wonach die Kieselsäure durch $Si\ O_3$ dargestellt werden mufs, andere gleich 177,88 und daher die Kieselsäure gleich $Si\ O_2$; wieder andere geben der Kieselsäure die Formel Si O, wonach das Aequivalent des Siliciums 88,94 wäre.

Da die so merkwürdigen Thatsachen über die Aetherification der Kieselsäure, in den Augen vieler Chemiker die Frage

über das Aequivalent der Kieselsäure noch nicht vollständig gelöst haben, so habe ich mir die Aufgabe gestellt, ob es nicht möglich sey, etwa durch verschiedenartige Substitution, oder endlich durch Darstellung neuer Aether- oder Amidverbindungen, solche Resultate zu erhalten, welche die Lösung dieser Aufgabe gestatteten.

Meine Arbeit theilt sich hiernach in drei Theile; dieser erste versucht die Aufgabe auf die zuerst angedeutete Weise zu lösen.

Verbindungen, erhalten aus Chlorsilicium durch Substitution.

Bringt man Chlorsilicium und Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur mit einander in Berührung, so scheinen dieselben nicht merklich auf einander einzuwirken. Läfst man aber durch eine rothglühende Porzellanröhre vollkommen trockenes Schwefelwasserstoffgas und den Dampf von Chlorsilicium gleichzeitig streichen, so entsteht viel Salzsäure, die mit dem überschüssigen Chlorsilicium und einer geringen Menge von unzersetztem Schwefelwasserstoff entweicht.

Am Bequemsten leitet man durch den Tubulus einer Retorte, in der das Chlorsilicium sich befindet, einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Es ist hierbei gut, die Gasleitungsröhre nur sehr wenig unter die Oberfläche der Flüssigkeit einzutauchen; läfst man dieselbe tief eintauchen, so würde mit dem Gasstrom zuviel Chlorsilicium entweichen, welches theilweise der Zersetzung entgehen würde.

Die Retorte ist in der Porzellanröhre mittelst eines sehr trockenen Korkes befestigt. An das andere Ende der Röhre bringt man einen Vorstofs an, der mit einer Uförmigen Röhre in Verbindung steht, welche man sorgfältig abkühlt.

In dem Vorstofs und der Uförmigen Röhre verdichtet sich bald eine rauchende Flüssigkeit, von zugleich stechendem und stinkendem Geruch, der an den von Chlorsilicium und Schwefel-

wasserstoff erinnert. Gewöhnlich ist diese Flüssigkeit durch darin suspendirten Schwefel milchig getrübt.

Ueberläfst man dieselbe in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel einige Tage der Ruhe, so klärt sie sich und setzt hierbei aufser pulverförmigem Schwefel, Schwefelkrystalle ab, die zuweilen ziemlich durchsichtig und gut ausgebildet, aber niemals sehr grofs sind, weil das Chlorsilicium, die hierzu nöthigste Substanz, selbst zu kostspielig und in gröfserer Menge nur schwierig darzustellen ist *).

Die Porzellanröhre enthält gewöhnlich eine sehr geringe Menge von Kieselsäure, die ohne Zweifel von der Zersetzung des Chlorsiliciums durch die Feuchtigkeit des Korks herrührt. Diese Kieselerde ist gegen das Ende der Röhre hin mit wenig Schwefel vermengt, von der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch die Hitze.

Destillirt man das so erhaltene rohe Product und thut das bei 90—100° übergehende bei Seite (ein Gemenge des neuen Körpers mit Siliciumchlorür) und hört mit der Destillation auf, wenn der teigartig gewordene Rückstand in dem Destillirgefäfse dicke, weifse Nebel zu entwicklen beginnt, so erhält man eine farblose, durchsichtige, wie Wasser fliefsende, Flüssigkeit, welche unter 100° siedet und ohne Rückstand destillirt. Ihr specifisches Gewicht ist etwa 1,45.

---

*) Diese Schwefelkrystalle sind zuweilen gut genug ausgebildet, so dafs man sie als schiefe Prismen mit rhombischer Basis, ohne irgend eine Modification erkennt, doch konnte ich die Winkel nicht mit einiger Genauigkeit messen. Einmal erhielt ich aus derselben Flüssigkeit derartige Krystalle und auch Octaëder. Ich habe bemerkt, dafs in diesem Falle die Spitze der zugeschmolzenen Röhre abgebrochen worden war. Ich habe hiernach den Versuch wiederholt und gefunden, dafs man aus dieser Flüssigkeit, bei allmähligem Luftzutritt, als langsames Zersetzungsproduct durch feuchte Luft octaëdrische Krystalle von Schwefel erhält; doch sind dieselben niemals durchsichtig und stellen nicht einfache Octaëder, sondern octaëdrische Anhäufungen dar.

In Berührung mit Wasser zersetzt sich dieser Körper in entweichendes Schwefelwasserstoffgas, unter Absatz einer geringen Menge von Schwefel und Bildung von Salzsäure und Kieselsäure. Mit Salpetersäure von mittlerer Concentration ist dieser Absatz von Schwefel weit stärker und es entweicht kein Schwefelwasserstoff, wenn man die Reaction in einer verschlossenen Flasche vornimmt, die man schüttelt.

Bestimmung des Chlors. Die in einem dünnen Glaskügelchen eingeschlossene Substanz wurde vorsichtig in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel gebracht, worin sich mit ihrem doppeltem Volum Wasser verdünnte Salpetersäure befand und hierauf durch starkes Schütteln das Glaskügelchen zerbrochen, worauf man die Flasche abkühlte und einige Zeit bewegte. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit einer titrirten Silberlösung gefällt.

I. 0,411 Grm. Substanz erforderten 0,823 Silber = 65,79 pC. Chlor.

II. 0,301 Grm. Substanz erforderten 0,6027 Silber = 65,81 pC. Chlor.

III. 0,534 Grm. einer anderen Bereitung erforderten 1,057 Silber = 65,03 pC. Chlor.

Bestimmung des Schwefels. Mittelst rauchender Salpetersäure oder Königswasser erhielt ich keine genügenden Resultate. Folgendes Verfahren, das ich für die Analyse schwefelhaltiger, flüssiger oder gasförmiger Körper, für anwendbar halte, schien mir die gröfste Garantie darzubieten. Die in einem Kügelchen enthaltene Substanz wurde in eine, mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Kali-Kalk gefüllte Verbrennungsröhre gebracht und zwar in folgender Weise. Das Ende derselben enthielt eine 5—6 Centimeter lange Schichte eines Gemenges von $^3/_4$ Kali-Kalk und $^1/_4$ chlorsaurem Kali; dann kam das Kügelchen und hierauf eine etwa 20 Centimeter lange Schichte aus $^9/_{10}$ Kali-Kalk und $^1/_{10}$ chlorsaurem Kali und der übrige Theil

der Röhre wurde mit Kali-Kalk gefüllt. Eine mit Chlorwasser gefüllte Kugelröhre wird an das offene Ende der Verbrennungsröhre angebracht, um etwa entweichende schweflige Säure aufzufangen, was bei meinen Versuchen indessen niemals stattfand. Die Verbrennung wird hierauf wie bei einer organischen Substanz geleitet.

IV. 0,489 Grm. Substanz gaben 0,53175 schwefelsaurem Baryt.

V. 0,537 „ „ „ 0,5915 „ „

Bestimmung des Siliciums. Die Substanz wird in ein verschliefsbares Gefäfs, wie bei der Chlorbestimmung, gebracht, das rauchende Salpetersäure enthält. Nach längerem Schütteln und Stehen wurde den anderen Tag die Flüssigkeit in einen Kolben mit engem Hals gegossen, woran eine, wenige Millimeter unter Wasser getauchte, Glasröhre befestigt war und darin mehrere Stunden lang gekocht, indem von Zeit zu Zeit etwas concentrirte Salzsäure zugesetzt wurde. Die Kieselsäure scheidet sich fast vollständig in Flocken aus; man verdünnt mit Wasser, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser aus; das Waschwasser, sowie das Wasser, worin die Glasröhre untergetaucht war, werden bei gelinder Wärme verdunstet und geben eine sehr geringe Menge von Kieselsäure, die man mit der übrigen vereinigt. Nachdem man das Ganze geglüht und gewogen, behandelt man es mit Kalilauge zur Trennung der Kieselsäure von den Glasscherben des Kügelchens; der Gewichtsunterschied giebt die Menge der Kieselsäure

VI. 0,4285 Grm. Substanz gaben 0,1775 Kieselsäure.

Diese Bestimmuugen führen zu der Formel : $SiSCl_2$; sie geben in 100 Theilen :

	berechnet	gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	VI.
Chlor	65,47	65,79	65,81	„	„	„
Schwefel	14,83	„	„	15,01	15,20	„
Silicium	19,70	„	„	„	„	19,54
	100,00.					

Es ist hierbei das Aequivalent des Siliciums zu 266,82 angenommen, wonach die Formel der Kieselsäure $Si\ O_3$ wäre.

Die Bildung dieses Körpers, dem ich den Namen Chlorschwefelsilicium (chlorosulfure de silicium) gebe, erklärt sich einfach durch die Gleichung :

$$Si\ Cl_3 + H\ S = Si\ Cl_2\ S + H\ Cl.$$

Giebt man der Kieselsäure die Formel : $Si\ O_2$, so mufs der neue Körper durch die Formel : $Si_3\ S_2\ Cl_4$ dargestellt werden und seine Bildung fände auf folgende Weise statt :

$$3\ Si\ Cl_3 + 2\ H\ S = Si_3\ Cl_4\ S_2 + 2\ H\ Cl.$$

Nimmt man endlich $Si\ O$ als die Formel der Kieselsäure an, so ist die Formel des Chlorschwefelsiliciums $Si_3\ S\ Cl_2$ und folgende Gleichung erklärt seine Bildung :

$$3\ Si\ Cl + H\ S = Si_3\ Cl_2\ S + H\ Cl.$$

Die beiden letzten Annahmen führen zu einer weit weniger einfachen Formel als die erste uud lassen selbst an ein Gemenge denken, was indessen sowohl nach den Eigenschaften, als der Gleichheit der Resultate der Analysen nach, nicht wahrscheinlich ist.

Ich dachte, dafs die Bestimmung der Dampfdichte einige nützliche Anhaltspunkte für die Constitution dieses Körpers geben könnte.

Eine erste, indessen mit einer ungenügenden Menge ausgeführte Bestimmung gab mir dafür die Zahl 4,78.

Zwei neue Bestimmungen, mit einer anderen Substanz angestellt, führten zu den Resultaten : 5,24 bei 160° und 5,32 bei 154°,5.

Die nach der Formel : $Si\ Cl\ S_2 = 3$ Vol. berechnete Dampfdichte ist 5,65.

Würde eine Condensation auf 2 Vol. stattfinden, so wäre die Dichte 7,545 und bei 4 Vol. 3,77.

Die Wahl ist hier nicht zweifelhaft und wir müssen hier-

nach annehmen, dafs Chlorschwefelsilicium die nämliche Condensation zeigt wie das Chlorür $Si\ Cl_3$.

Von der Reihe $Si\ Cl_3$, $Si\ S\ Cl_2$, $Si\ S_2\ Cl$ und $Si\ S_3$ kennen wir nun sämmtliche Glieder mit Ausnahme von $Si\ S_2\ Cl$.

Um dieses darzustellen habe ich durch eine stark erhitzte Porzellanröhre den Dampf des Chlorschwefelsiliciums, $Si\ S\ Cl_2$, mit einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoffgas geleitet, ich habe hierdurch eine geringe Menge (0,3185 Grm.) einer Flüssigkeit erhalten, welche bei der Analyse 52,84 pC. Chlor gab. Eine zweite, auf gleiche Weise geleitete Operation gab mir 0,611 Grm. einer Flüssigkeit, welche 54,39 pC. Chlor enthielt.

Endlich gab ein dritter in gröfserem Mafsstabe ausgeführter Versuch, wobei ich das rohe Product so oft wiederholt destillirte, bis es in der Retorte keinen Rückstand mehr hinterliefs, eine Flüssigkeit, die 65,14 pC. Chlor enthielt, während $Si\ S_2\ Cl$ 39,87 pC. enthalten würde. Ich bin hierdurch demnach wieder auf die Verbindung $Si\ S\ Cl_2$ gekommen, aber was waren nun die Flüssigkeiten, welche 53—54 pC. Chlor enthielten? Die Formel: $Si\ S^3/_2\ Cl^3/_2$, oder verdoppelt $Si_2\ S_3\ Cl_3$, würde 53,5 pC. Chlor verlangen. Da aber die Substanz nicht durch Destillation gereinigt werden konnte und demnach Salzsäure enthalten konnte, welche bei der Umwandlung von $Si\ S\ Cl_2$ in $Si\ S_2\ Cl$ auftreten mufs, so ist wahrscheinlicher, dafs die Flüssigkeit $Si\ S_2\ Cl + Cl\ H$ enthielt und sonderbarer Weise giebt diese Formel gerade 54,0 pC.

Indessen lassen sich noch verschiedene Hypothesen darüber aufstellen, welche ebensogut mit dem Versuche übereinstimmen, z. B. $2\ Si_2\ S_3\ Cl_3 = 3\ Si\ S\ Cl_2 + Si\ S_3$ oder $Si_2\ S_3\ Cl_3 = Si\ S\ Cl_2 + Si\ S_2\ Cl$.

Vielleicht, dafs es durch veränderte Bedingungen und namentlich bei Anwendung gröfserer Mengen von Substanz gelingt, zu bestimmteren Resultaten zu gelangen.

Behandelt man die Flüssigkeit, welche ich als Gemenge betrachte, mit absolutem Alkohol oder wasserfreiem Holzgeist, so steigt die Temperatur und die Flüssigkeit trübt sich. Wenn die Reaction beendigt scheint, gießt man Wasser hinzu, wodurch eine ätherartige Substanz abgeschieden wird, die man vollkommen neutral erhalten kann.

Die aus Holzgeist erhaltene Substanz besitzt einen unerträglichen, haftenden Zwiebelgeruch; und ihr über 100° liegender Siedepunkt erlaubt nicht, diese Substanz mit einfach Schwefelmethyl zu verwechseln. Diese ätherartige, farblose Substanz zeigt bei der Behandlung mit Salpetersäure von mittlerer Stärke eine sehr heftige Reaction, die von der Entwickelung rother Dämpfe begleitet ist; der Rückstand enthält Schwefelsäure; endlich bräunt diese Substanz salpetersaures Silberoxyd.

Das mit Alkohol erhaltene Product besitzt den Geruch des Doppeltschwefeläthyls; sein Siedepunkt, den ich indessen nicht genau bestimmen konnte, liegt weit über dem des Wassers; seine Destillation ist von weißen Dämpfen begleitet. Gegen Salpetersäure und salpetersaures Silberoxyd verhält sie sich wie die aus Holzgeist dargestellte Verbindung.

Ihrem ganzen Character nach muß man wohl geneigt seyn zu glauben, daß bei dieser Reaction Doppeltschwefeläthyl und Methyl entstanden ist.

Rückstand der Destillation des rohen Chlorschwefelsiliciums. Ich habe erwähnt, daß bei der Destillation des rohen Chlorschwefelsiliciums in der Retorte ein graulich-weißer, mehr oder weniger reichlicher Rückstand bleibt. Derselbe scheint bei dem Siedepunkt des Schwefels nicht merklich flüchtig zu seyn. Nachdem dieser Rückstand längere Zeit hindurch einer Temperatur zwischen 280 und 300° ausgesetzt war, enthält er kaum merkliche Spuren von Chlor und man könnte denselben dem ersten Ansehen nach für ein Gemenge von Kieselerde und

Schwefel halten, bringt man ihn aber mit Wasser in Berührung, so entsteht eine sehr heftige Einwirkung : die Temperatur steigt beträchtlich, reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff entweichen und man findet im Rückstande Kieselerde und den Schwefel, mit welchem die Substanz vorher vermengt war.

Häufig setzt sich, besonders in den Operationen, bei denen man höhere Schwefelungsstufen hervorbringen wollte, in dem Vorstofs und der Verdichtungsröhre eine feste Substanz ab.

Dieser feste, graulich-weifse Körper raucht an der Luft und entwickelt beim Erhitzen auf 150—200° Chlorschwefelsilicium, $Si\,Cl_2\,S$, worauf er die Eigenschaft an der Luft zu rauchen verloren hat und dieselben Eigenschaften besitzt, wie der so eben beschriebene Körper.

Es scheint mir unmöglich, in diesem festen Rückstande nicht Schwefelsilicium zu erkennen, das bis jetzt, soviel ich wenigstens weifs, nur durch directe Vereinigung von Schwefel und Silicium dargestellt worden war.

Erhitzt man das Gemenge von Schwefel und Schwefelsilicium vorsichtig in einem Strom von Stickstoffgas, so kann man letzteres fast vollkommen rein erhalten.

Wenn man die Einfachheit und Regelmäfsigkeit der Formeln der beschriebenen Körper bei der Annahme des Atomgewichts des Siliciums in Betracht zieht, so mufs man ohne Zweifel der Formel der Kieselsäure, $Si\,O_3$, den Vorzug geben *).

(Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXIV. p. 286.)

*) Vergl. Kopp über das Atomgewicht des Siliciums, diese Annal. Bd. LXVII. S.

Ueber Furfurol;

von *August Cahours.*

Döbereiner beobachtete zuerst, bei der Bereitung der Ameisensäure aus Stärkmehl, mittelst Braunstein und Schwefelsäure, die Bildung eines sehr flüchtigen Oeles, das er mit dem Namen künstliches Ameisenöl bezeichnete. Stenhouse erhielt später diesen Körper in reichlicher Menge, indem er ein Gemenge von 2 Theilen Hafermehl, 2 Theilen Wasser und 1 Theil concentrirter Schwefelsäure so lange destillirte, bis schweflige Säure sich zu entwickeln anfing. Neuerdings hat endlich Fownes durch Destillation von Kleie mit verdünnter Schwefelsäure, dieselbe Substanz erhalten und mit dem Namen *Furfurol* bezeichnet. Sein Verfahren, wodurch man das fragliche Oel in weit gröfserer Menge erhält, gestattete diesem Chemiker ein genaues Studium dieser interessanten Substanz.

Eins der merkwürdigsten Producte des Furfurols ist ohne Zweifel das Furfuramid; gestützt auf die Zusammensetzung desselben und den niedrigen Siedepunkt des Furfurols, nahmen Laurent und Gerhardt an, dafs das Aequivalent letzteren Körpers nur $\frac{1}{3}$ von dem von Fownes vorgeschlagenen sey, oder dafs die Formel $C_{30}\ H_{12}\ O_{12}$ durch $C_{10}\ H_4\ O_4$ ersetzt werden müfste.

In der Absicht, die Richtigkeit der einen oder der anderen Formel festzustellen, habe ich die folgenden Versuche unternommen.

Zur Darstellung des Furfurols wandte ich die von Fownes angegebene Methode an und nahm nur etwas weniger Schwefelsäure; die Versuche zeigen, dafs ich eine gröfsere Menge von Furfurol als dieser Chemiker erhielt.

In eine Retorte von 72—75 Liter Rauminhalt brachte ich

1,500 Kilogr. Kleie und 1,250 Kilogr. concentrirte Schwefelsäure, die vorher mit 3 Liter Wasser verdünnt worden war; diese Behandlung habe ich viermal nach einander wiederholt, indem ich jedesmal mit der Destillation einhielt, sobald sich ein Geruch nach schwefliger Säure zeigte.

Ich habe demnach im Ganzen 6 Kilogramm Kleie, sowie sie im Handel vorkommt, verbraucht, sowie 5 Kilogramm Schwefelsäure und 12 Liter Wasser.

Mit dieser Menge habe ich durch Digestion mit Chlorcalcium und vorsichtige Rectification einerseits 104 Grm. rohes Furfurol und ferner ein mit Furfurol gesättigtes Wasser erhalten, das in Berührung mit Ammoniak 54 Grm. Furfuramid gab, entsprechend 57 Furfurol, oder im Ganzen 158 Grm. = 2,63 pC. erhalten.

Ich habe demnach nahezu dreimal so viel von dieser Substanz erhalten als Fownes.

Eine zweite Darstellung, bei der noch weniger Schwefelsäure angewandt wurde, gab mir folgende Resultate.

Ich habe bei zwei Bereitungen jedesmal 2 Kilogr. Kleie und 1,50 Kilogr. Schwefelsäure, verdünnt mit 4 Kilogr. Wasser angewandt und 60 Grm. Furfurol, sowie 38 Grm. Furfuramid oder 2,52 pC. Furfurol erhalten.

Bei einer dritten Darstellung habe ich aus 4 Kilogr. Kleie, 3,2 Kilogr. Schwefelsäure und 10 Liter Wasser 103 Grm. Furfurol erhalten, oder 2,58 pC.

Aus dem Vorhergehenden mufs man offenbar schliefsen, dafs frische Kleie wenigstens 2,75 pC. ihres Gewichts Furfurol liefern kann.

Welche in der Kleie enthaltene Substanz ist es nun, die in Berührung mit Schwefelsäure sich in der Art spaltet, dafs Furfurol entsteht? Denn letzteres ist offenbar nicht fertig gebildet in Kleie enthalten, wie ich mich überzeugt habe, indem ich blofses Wasser mit grofsen Mengen von Kleie destillirte.

Unter den Bestandtheilen der Kleie befinden sich nun Holzfaser, Stärkmehl, Kleber; ich habe die Wirkung der Schwefelsäure auf jeden dieser Stoffe untersucht, ohne die geringste Spur von Furfurol zu erhalten; man mufs demnach einem andern Bestandtheil der Kleie die Bildung dieses interessanten Oeles zuschreiben.

Das so dargestellte Furfurol siedet bei 162;° es besitzt alle Eigenschaften, welche Fownes angegeben hat.

Bei der Analyse desselben fand ich :

0,625 Grm. Substanz 0,242 Wasser und 1,428 Kohlensäure.
0,600 „ „ 0,229 „ „ 1,373 „

In 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden	
Kohlenstoff	10	60	62,50	62,30	62,38
Wasserstoff	4	4	4,17	4,29	4,23
Sauerstoff	4	32	33,33	33,40	33,39
		96	100,00	100,00	100,00.

Diefs ist genau die Zusammensetzung, welche auch Fownes gefunden hat. Zur Feststellung des Aequivalents habe ich eine Bestimmung der Dampfdichte vorgenommen.

Temperatur der Luft	20°
„ des Dampfes . .	217°
Gewichtszunahme des Kolbens .	0,230
Rauminhalt des Kolbens . . .	188 CC.
Barometer	0,759
Zurückgebliebene Luft . . .	0.

Es ergiebt sich hieraus das Gewicht des Liters Dampf zu 4,341 und die Dampfdichte = 3,342.

Eine zweite Bestimmung gab mir hierfür 3,346.

Die Rechnung giebt, wenn man die Formel : C_{10} H_4 O_4 annimmt, 3,349. Das Furfurol würde nach der Art, wie es sich gegen Ammoniak verhält, in eine Reihe mit dem Bitter-

mandelöl gehören; aber durch die Reactionen, welche es beim Zusammenbringen mit andern Körpern zeigt, weicht es wesentlich davon ab. Während Chlor und Brom mit den Körpern, deren Typus das Bittermandelöl ist, krystallisirbare Körper, von bestimmtem Siedepunkt liefern, welche sehr einfache Beziehungen in der Zusammensetzung zu den Körpern zeigen, aus denen sie entstanden sind, giebt Furfurol nur schwarze, harzartige Producte.

Salpetersäure, sowohl verdünnte als concentrirte, wirkt heftig auf die Substanz ein, wobei als Endproduct Oxalsäure erhalten wird.

Ein Gemenge von Schwefelsäure und Braunstein, sowie Chromsäure greifen ebenfalls Furfurol heftig an und verwandeln es in eine braune Substanz.

Das Ammoniak ist dasjenige von allen Reagentien, das die einfachsten Resultate giebt; man weifs in der That nach den Versuchen von Fownes, dafs Furfurol in Berührung mit Ammoniak fest wird, indem eine dem Hydrobenzamid analoge Substanz, das *Furfuramid* nämlich, entsteht. Dieser Körper erleidet bei der Behandlung mit verdünnter Kalilauge eine merkwürdige Veränderung, indem er sich in das mit ihm isomere Alkaloïd *Furfurin* umsetzt. Ich habe diese verschiedenen Verbindungen dargestellt und kann meinerseits die vollkommene Genauigkeit der Angaben von Fownes bestätigen.

Bei fortgesetzter Untersuchung des Furfurols habe ich einige neue Resultate gewonnen, welche ich nun mittheilen will.

Furfuramid erleidet, in Alkohol gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, eine merkwürdige Veränderung : es entsteht hierbei eine Verbindung, welche von dem Furfurol nur dadurch verschieden ist, dafs die Hälfte des Sauerstoffs desselben durch Schwefel ersetzt ist. Im Falle die alkoholische Lösung hierbei nur verdünnt ist und der Strom von Schwefelwasserstoff langsam durchgeht, so setzt sich nach einiger Zeit ein weifses

krystallinisches Pulver ab; ist die Lösung dagegen concentrirt und warm und der Strom des Schwefelwasserstoffs rasch, so scheidet sich die Substanz harzartig aus. Obgleich nun das Aussehen verschieden ist, was nur von der Verschiedenheit der Bedingungen, unter denen es entsteht, abhängt, besitzt dieser Körper doch immer die gleiche Zusammensetzung. Ich habe mich durch directe Versuche von der Abwesenheit von Stickstoff überzeugt; bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,594 Grm. krystallinische Substanz gaben 0,200 Wasser und 1,171 Kohlensäure.

II. 0,500 Grm. derselben Substanz gaben 0,164 Wasser und 0,984 Kohlensäure.

III. 0,350 Grm. derselben Substanz gaben 0,718 schwefelsauren Baryt.

IV. 0,600 Grm. harzartiger Substanz gaben 0,207 Wasser und 1,173 Kohlensäure.

V. 0,426 Grm. derselben Substanz gaben 0,874 schwefelsauren Baryt.

Diese Analysen führen zu der Formel : C_{10} H_4 S_2 O_2 und geben in 100 Theilen :

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{10}	60	53,58	53,78	53,63	„	53,29	„
H_4	4	3,58	3,74	3,64	„	3,82	„
S_2	32	28,58	„	„	28,28	„	28,17
O_2	16	14,26	„	„	„	„	„
	112	100,00.					

Der Analogie der Zusammensetzung wegen, welche diese Substanz mit Furfurol zeigt, schlage ich für dieselbe den Namen *Thiofurfol* vor.

Dieser Körper wird gleichfalls durch Behandlung von Schwefelammonium mit Furfurol erhalten. Das mit Furfuramid iso-

mere Furfurin giebt nichts derart, wenn man längere Zeit Schwefelwasserstoff in seine alkoholische Lösung leitet.

Selenwasserstoffsäure äufsert auf eine alkoholische Lösung von Furfuramid eine der des Schwefelwasserstoffs analoge Einwirkung; die klare Flüssigkeit trübt sich und es scheidet sich bald eine harzartige, leicht veränderliche Substanz ab, welche bei der Analyse 38,05 pC. Kohlenstoff und 2,31 pC. Wasserstoff gab. Hiernach wäre dieselbe dem Thiofurfol analog zusammengesetzt; ersetzt man nämlich in der Formel des letzteren 2 Atome Schwefel durch 2 Atome Selen, so erhält man: C_{10} H_4 Se_2 O_2, welche Formel in 100 Theilen 37,68 Kohlenstoff und 2,51 Wasserstoff verlangt. Es wäre diefs demnach *Selenofurfol*.

Das Thiofurfol schmilzt beim Erwärmen unter Verbreitung eines starken, unangenehmen Geruchs, erhitzt man es stark bei Zutritt der Luft, so verbrennt es mit bläulicher Flamme, die schwach leuchtet, wobei ein starker Geruch nach schwefliger Säure auftritt; durch Destillation wird es vollständig zersetzt, indem eine sehr schöne krystallisirbare Substanz entsteht, die keinen Schwefel enthält.

Dieses neue Product erscheint nach der Reinigung durch eine oder zwei Krystallisationen aus Alkohol in der Form langer farbloser, oder schwach gelblicher Nadeln, welche das schöne Farbenspiel des Diamants zeigen. Die Krystalle sind hart und leicht zu pulvern. Unlöslich in kaltem Wasser, löst sich dieser Körper in geringer Menge in kochendem Wasser auf und setzt sich beim Erkalten daraus in kleinen, nadelförmigen Krystallen ab. Alkohol löst es ziemlich leicht, besonders in der Wärme auf, Aether löst es gleichfalls. Die alkoholische Lösung erleidet an der Luft eine langsame Veränderung, indem sie sich bräunt. Salpetersäure greift es heftig an und verwandelt es in Oxalsäure.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,209 Grm. gaben 0,100 Wasser und 0,558 Kohlensäure.

II. 0,489 Grm. gaben 0,231 Wasser und 1,307 Kohlensäure.

III. 0,358 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,173 Wasser und 0,957 Kohlensäure.

IV. 0,470 Grm. einer dritten Probe gaben 0,220 Wasser und 1,258 Kohlensäure.

V. 0,470 Grm. derselben Substanz gaben 0,188 Wasser und 1,069 Kohlensäure.

Die einfachste Formel, welche sich aus diesen Analysen ableiten läfst, ist : C_{18} H_8 O_4; sie giebt in 100 Theilen :

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{18}	108	72,97	72,72	72,90	72,87	72,99	72,89
H_8	8	5,40	5,31	5,24	5,36	5,20	5,23
O_4	32	21,73	21,81	21,86	21,77	21,81	21,88
	148	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Es wäre indessen möglich, dafs das wahre Aequivalent ein Multiplum von der vorhergehenden Formel ist, was ich nicht entscheiden kann, da ich weder bestimmte Verbindungen derselben darstellen konnte, noch auch einfache Zersetzungsproducte davon erhielt.

Die Formel des Thiofurfols kann hiernach nicht wohl C_{10} H_4 S_2 O_2 seyn, man müfste sie wenigstens verdoppeln. Die schwefelhaltigen Körper, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die aus den Aldehyden entstandenen Hydramide sich darstellen lassen, müssen demnach ein multiples Aequivalent von dem der Aldehyde selbst haben, was sich leider nicht direct nachweisen läfst, indem dieselben durch die Wärme sämmtlich zersetzt werden.

Wie dem aber auch sey, sowohl durch die von Fownes, als die von mir beobachteten Thatsachen ergiebt sich, dafs das

Furfurol zu derselben Klasse von Verbindungen, wie das Bittermandelöl und das Oel der Spiräa gehört. Wenn es mir nicht möglich war, die Bildung analoger Producte zu bewirken, so liegt dieses an der leichten Zersetzbarkeit, welche das Molekül des Furfurols von Seiten schwacher Reagentien erleidet.

(Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXIV. p. 277.)

Untersuchung der Blutasche verschiedener Thiere; von Dr. med. *F. Verdeil.*

Die genaue Kenntnifs der Zusammensetzung des Blutes im normalen Zustand gehört wohl unstreitig zu den wichtigsten Aufgaben der chemischen Physiologie; sie ist eine wesentliche Vorbedingung zu jedem weiteren Fortschritt in der chemischen Pathologie. Das Studium der organischen Bestandtheile des Blutes hat schon die Thätigkeit einer grofsen Anzahl von Chemikern in Anspruch genommen, während die anorganischen oder die feuerbeständigen Bestandtheile in weit geringerem Grade Gegenstand der Untersuchung waren, und die Resultate derselben vielseitig angegriffen wurden.

Ich habe es defshalb für nützlich gehalten, eine Reihe von Analysen anzustellen, um die Zusammensetzung der Blutasche mehrerer Thiere bei verschiedener Nahrung zu ermitteln. Diese Untersuchung wurde im Laboratorium zu Gieſsen, unter der Leitung des Herrn Prof. Liebig ausgeführt.

Ich habe das Blut vom Ochsen und Schaaf, als von Herbivoren, das vom Kalbe, dessen Nahrung Milch, Menschen- und Schweineblut die gemischte Nahrung genossen, der Analyse unterworfen. Um Blut von Fleischfressern zu erhalten, habe ich einen grofsen Hund während 18 Tagen nur mit Fleisch

ernährt und nach Verlauf dieser Zeit demselben zur Ader gelassen, worauf das Thier während einer gleichen Anzahl von Tagen mit Brot und einigen Kartoffeln gefüttert und das demselben hiernach entzogene Blut gleichfalls analysirt wurde.

Eine der gröfsten Schwierigkeiten, die sich bei der Analyse der feuerbeständigen Bestandtheile des Blutes darbietet, ist die Gewinnung derselben in einem für die Analyse geeigneten Zustande. Die Leichtigkeit, mit der sich die alkalischen Chlorüre verflüchtigen und die Phosphate bei Berührung mit Kohle zersetzen, macht die Anwendung einer möglichst gelinden Hitze nothwendig. Andererseits hat man jedoch ein unvollständiges Verbrennen möglichst zu vermeiden, indem die Kohle sich nicht vollständig auslaugen läfst und feuerbeständige Bestandtheile des Blutes eingeschlossen behält.

Ich dampfe das Blut in einer Porzellanschale auf dem Sandbade ab, bis es fest und hart geworden ist und erhitze hierauf die Masse in derselben Schale über einer Berzelius'schen Lampe, so lange sich noch empyreumatische Dämpfe verflüchtigen. Man erhält hierbei eine sehr poröse Kohle, welche man pulverisirt; die Verbrennung derselben wurde in einer Muffel beendet, wobei die Kohle in einem Platingefäfs enthalten war; die Muffel wurde bis zum Dunkelrothglühen erhitzt und 12 Stunden in diesem Zustande erhalten und hierdurch eine röthliche, äufserst leichte Asche erhalten, die durchaus nicht compact und zusammengesintert ist, wie diefs bei zu hoher Temperatur stattfindet.

Zur Analyse der Asche mufste ich eine neue Methode ausfindig machen, da die gewöhnlich angewandte, vortrefflich im Falle keine phosphorsauren Alkalien vorhanden sind, in diesem Falle aber sehr langwierig und umständlich ist. Das Wichtigste bei diesen Blutanalysen ist die schnelle Bestimmung der Phosphorsäure, der Alkalien und des Eisens; denn in pathologischen Untersuchungen wird man häufig nur einzelne Bestandtheile zu

bestimmen haben, während andere in gewissen Fällen von geringer Wichtigkeit sind.

Ich erhitze die gewogene Substanz mit salpetersaurem Ammoniak in einer Porcellanschale; um jeden Verlust durch eine hierbei etwa entstehende Verpuffung zu vermeiden, ist es räthlich, die Substanz mit Wasser zu befeuchten und dieselbe hierauf bis zur Verflüchtigung des Wassers zu erwärmen; die Masse wird hierdurch compact und indem man allmählig Krystalle von salpetersaurem Ammoniak hinzusetzt, verbrennt die Kohle vollständig, ohne jeden Verlust an Substanz. Der Grund, weshalb ich salpetersaures Ammoniak zusetze, ist, damit eine vollständige Trennung der in Wasser löslichen von den unlöslichen Bestandtheilen bewerkstelligt werden kann; man weifs in der That, dafs kohlensaures Kali bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk unlöslich in Wasser wird; aufserdem wird die Bestimmung der an Alkalien gebundene Phosphorsäure dadurch viel einfacher. Durch das Verbrennen mit salpetersaurem Ammoniak gehen nämlich die kohlensauren Salze in salpetersaure über und auf Zusatz von Wasser lösen sich nun die phosphorsauren Alkalien, die salpetersauren Alkalien, Chlormetalle, schwefelsauren Alkalien und die phosphorsaure Magnesia auf, während phosphorsaurer Kalk, phosphorsaures Eisenoxyd und Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt.

Man behandelt demnach die Masse mit Wasser und digerirt sie während einiger Stunden damit auf dem warmen Sandbade, worauf man abfiltrirt. Die Flüssigkeit ist vollkommen neutral; sie wird mit salpetersaurem Silberoxyd, solange noch ein Niederschlag entsteht, versetzt; der Niederschlag, ein Gemenge von Chlorsilber und phosphorsaurem Silberoxyd, wird eine Zeit lang bei gelinder Wärme, doch ohne zu kochen, mit der Flüssigkeit digerirt, hierauf abfiltrirt und ausgewaschen. Derselbe wird hierauf mit verdünnter Salpetersäure behandelt, worin das phosphorsaure Silberoxyd sich löst, während Chlorsilber unlöslich zurückbleibt. Aus der Lösung wird durch Zusatz von Chlor-

kalium das mit Phosphorsäure verbunden gewesene Silber abgeschieden und entweder aus demselben die Menge der Phosphorsäure berechnet, oder auch nach Zusatz von Magnesialösung und Ammoniak die Phosphorsäure niedergeschlagen und als phosphorsaure Magnesia gewogen.

Die von dem ersten Silberniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, welche die Alkalien enthält, wird mit Chlorbarium versetzt, wodurch das überschüssige Silber, sowie die Schwefelsäure entfernt werden und die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak behandelt, um Baryt und Kalk niederzuschlagen. Filtrirt man nun die Flüssigkeit, verdampft sie und erhitzt den Rückstand bis zum Rothglühen, so bleibt die Magnesia auf Zusatz von Wasser ungelöst zurück und kann gewogen werden, worauf die von ihr abfiltrirte Flüssigkeit beim Abdampfen unter allmähligem Zusatz von Salzsäure die Alkalien als Chlormetalle hinterläfst. Ich habe dieselben gewogen, das Kali mittelst Platinchlorid und das Natron durch den Verlust auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Diese Methode erscheint zuerst etwas umständlich; da indessen der Silberniederschlag sich sehr leicht und schnell auswaschen läfst, so braucht man doch nur wenig Zeit und im Falle man nur die Absicht hat, die Mengen der Phosphorsäure und der Alkalien zu bestimmen, läfst sich dieselbe noch vereinfachen.

Der in Wasser unlösliche Theil der Asche wird mit dem Filter geglüht und hierauf in Salzsäure aufgelöst, was vollständig geschieht, da die Kohle durch das salpetersaure Ammoniak verbrannt wurde. Phosphorsäure, Eisen und Kalk bestimmte ich darin nach der gewöhnlichen Methode, mittelst Schwefelammonium. Auf diese Weise sind demnach in der Asche bestimmt: Phosphorsäure an Alkalien und Erden gebunden, Eisenoxyd, Kali, Natron, Magnesia. Es bleibt demnach noch übrig, den Gehalt an Chlor, Kalk, Schwefelsäure und Kohlensäure festzustellen.

Hierzu verwende ich neue Portionen der Asche; dieselbe wird in der Wärme einige Zeit mit Wasser digerirt, hierauf in der Kälte mit Salpetersäure angesäuert, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und das Chlorsilber gewogen. In dem Filtrat wird Schwefelsäure und Kalk auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Der in Wasser und Salpetersäure unlösliche Theil wird mit Salzsäure behandelt und besteht, im Falle man eine zweckmäfsige Hitze anwendete, hierauf nur aus Kohle, die man wiegt; war die Temperatur zu hoch, so enthält dieselbe Theile der Substanz eingeschlossen, welche durch Salzsäure sich nicht ausziehen lassen.

Zur Bestimmung der Kohlensäure verwende ich eine neue Portion von Asche und es ist hierzu eine geringe Menge (0,300 Grm.) ausreichend; ich bringe dieselbe, in feines, angefeuchtetes Papier eingeschlossen, in eine mit Quecksilber gefüllte, graduirte Röhre und lasse etwas Salzsäure zutreten. Die entwickelte Kohlensäure wird dem Volum nach bestimmt.

Die Vortheile, welche diese Methode darbietet, bestehen darin, dafs man die vollständige Analyse in sehr kurzer Zeit vollenden kann und weniger Substanz braucht, da man nicht nothwendig hat, wie bei anderen Methoden, die Flüssigkeiten zu theilen, was eine bedeutende Menge von Substanz erfordert. Man erfährt ferner genau die Menge der mit Alkalien und der mit Erden und Eisenoxyd verbundenen Phosphorsäure und hat zugleich durch die doppelte Bestimmung mittelst Chlorsilber und als phosphorsaure Magnesia eine gute Controle. Dieselbe läfst sich besonders bei Analysen der Blutaschen oder der Asche anderer Thiersubstanzen, sowie auch der Körnerfrüchte anwenden. Indem man die Substanz mit salpetersaurem Ammoniak verbrennt, hat man nicht nöthig, die Temperatur in der Muffel zu sehr zu steigern, wodurch ein Verlust von Phosphorsäure und Chlor eintreten könnte.

Folgendes sind die Resultate der Analysen, welche ich aus verschiedenem Blut erhalten habe, berechnet auf 100 Theile :

Blutasche eines Hundes nach 18tägiger Fleischnahrung.

I.		II.		Nach Abzug von Kohle.	
Cl	25,25	Cl	25,22	Cl	30,25
Na	16,35	Na	16,34	Na	19,60
NaO	4,53	NaO	5,12	NaO	5,78
KO	12,67	KO	12,63	KO	15,16
MgO	0,13	MgO	0,99	MgO	0,67
SO_3	1,42	SO_3	1,44	SO_3	1,71
PO_5	10,59	PO_5	10,67	PO_5	12,74
PO_5	0,96	PO_5	1,07	PO_5	1,22
CaO	0,08	CaO	0,09	CaO	0,10
Fe_2O_3	10,68	Fe_2O_3	10,61	Fe_2O_3	12,75
CO_2	0,46	CO_2	0,43	CO_2	0,53
Kohle	15,79				
	98,91				

Blut desselben Hundes nach 20tägiger Fütterung mit Brod und Kartoffeln.

I.		II.		Nach Abzug von Kohle.	
Cl	26,68	Cl	26,63	Cl	30,94
Na	17,28	Na	17,25	Na	20,04
NaO	1,60	NaO	1,83	NaO	2,02
KO	16,52	KO	16,53	KO	19,16
MgO	3,78	MgO	3,69	MgO	4,38
SO_3	0,81	SO_3	1,01	SO_3	1,08
PO_5	8,06	PO_5	8,09	PO_5	9,34
PO_5	2,03	PO_5	2,14	PO_5	2,35
CaO	0,61	CaO	0,64	CaO	0,70
Fe_2O_3	7,46	Fe_2O_3	7,45	Fe_2O_3	8,65
CO_2	0,32	CO_2	0,31	CO_2	0,37
Kohle	14,98				
	100,13				

Ochsenblut.

	No. I. a.	b.	Nach Abzug von Kohle.	No. II. a.	b.	Nach Abzug von Kohle.
Cl	32,33	32,37	35,88	28,35	„	32,60
Na	20,94	20,96	23,24	18,36	„	21,11
NaO	11,72	11,42	13,00	12,53	„	14,40
KO	5,05	5,21	5,60	7,62	„	8,76
MgO	0,34	0,41	0,47	0,52	„	0,59
SO_3	1,13	1,04	1,25	1,01	„	1,16
PO_5	3,07	3,11	3,40	2,63	2,58	3,02
PO_5	1,50	1,46	1,66	1,41	„	1,62
CaO	0,77	0,71	0,85	0,61	„	0,70
Fe_2O_3	8,11	8,13	9,00	7,66	„	8,80
CO_2	5,92	5,94	6,57	5,65	5,68	6,49
Kohle	9,98			13,46		
	101,06			99,81.		

Schaafsblut.

	No. I. a.	b.	Nach Abzug von Kohle.	No. II.	Nach Abzug von Kohle.
Cl	29,38	29,31	34,66	25,82	30,72
Na	19,03	19,00	22,45	16,72	19,90
NaO	10,45	10,47	13,33	11,03	13,40
KO	4,49	4,43	5,29	6,67	7,93
MgO	0,33	„	0,30	0,76	0,82
SO_3	1,40	„	1,65	1,61	1,91
PO_5	3,25	3,21	3,83	2,89	3,41
PO_5	1,17	„	1,38	1,33	1,58
CaO	0,85	„	1,00	0,93	1,10
Fe_2O_3	7,45	„	8,70	7,76	9,17
CO_2	6,01	5,97	7,09	5,34	6,35
Kohle	15,83			17,75	
	98,82			98,61.	

Schweineblut.

	No. I. a.	b.	Nach Abzug von Kohle.	No. II.	Nach Abzug von Kohle.
Cl	21,06	„	25,07	25,26	30,05
Na	13,64	„	16,24	16,36	19,46
NaO	6,45	„	7,62	4,48	5,33
KO	18,67	„	22,21	15,67	18,54
MgO	1,01	„	1,21	0,82	0,97
SO_3	1,47	„	1,74	1,13	1,34
PO_5	8,92	8,94	10,61	9,64	11,48
PO_5	1,42	„	1,68	1,06	1,27
CaO	1,01	„	1,20	1,61	1,90
Fe_2O_3	7,65	„	9,10	8,00	9,52
CO_2	0,58	0,58	0,69	0,31	0,36
Kohle	16,03			16,63	
	97,91			101,12.	

Menschenblut.

	Mann, 45 Jahre alt, Verdauungsschwäche. No. I. a.	b.	Nach Abzug von Kohle.	Mädchen von 22 Jahren, vollblütig, wohl genährt. No. II.	Nach Abzug von Kohle.
Cl	32,33	32,35	37,50	29,62	33,76
Na	20,94	„	24,49	19,19	21,87
NaO	1,75	„	2,03	5,46	6,27
KO	10,95	„	12,70	9,86	11,24
MgO	0,86	„	0,99	1,11	1,26
SO_3	1,56	„	1,70	1,46	1,64
PO_5	6,45	6,43	7,48	8,55	9,74
PO_5	1,62	„	1,87	1,20	1,36
CaO	1,45	„	1,68	1,63	1,85
Fe_2O_3	6,95	„	8,06	7,61	8,68
CO_2	1,24	1,29	1,43	0,84	0,95
Kohle	14,40		99,93	12,52	
	100,50			99,05.	

Kalbsblut.

	No. I. a.	b.	Nach Abzug von Kohle.	No. II.	Nach Abzug von Kohle.
Cl	26,72	26,78	30,46	30,37	36,13
Na	17,31	„	19,73	19,67	23,40
NaO	9,12	„	10,39	8,75	10,41
KO	11,74	„	11,74	8,24	9,81
MgO	1,01	„	1,15	1,00	1,19
SO_3	1,18	„	1,34	1,02	1,21
PO_5	4,31	4,38	4,91	3,16	3,76
PO_5	3,03	„	3,45	2,50	2,97
CaO	1,63	„	1,85	1,35	1,60
Fe_2O_3	7,12	„	8,11	6,56	7,80
CO_2	3,31	3,25	3,77	3,00	3,57
Kohle	12,35			16,10	
	98,93			91,72.	

Die Aschenmenge des frischen Blutes beträgt im Mittel 6,45 pC.

Die vorhergehenden Analysen zeigen, welche enorme Verschiedenheit in den feuerbeständigen Bestandtheilen des Blutes verschiedener Thiere, oder vielmehr der Thiere von verschiedener Nahrung existirt. Es ergiebt sich aus denselben, dafs bei den Thieren, deren Nahrung aus Fleisch, Brot oder Körnern besteht, die phosphorsauren Alkalien in reichlicher Menge vorkommen, während fast keine kohlensaure Salze vorhanden sind. Gerade das Gegentheil davon findet sich bei den Herbivoren. Die Menge der phosphorsauren Salze ist sehr gering, während die kohlensauren Salze reichlicher sich finden. So fand ich in der Blutasche eines mit Fleisch ernährten Hundes 12,5 pC. Phosphorsäure und nur 0,54 pC. Kohlensäure; in der Ochsenblutasche dagegen 3,0 pC. Phosphorsäure und 6,5 pC. Kohlensäure. Die Menge des Kochsalzes hat auf derartige Vergleiche grofsen Einflufs und man müfste dieselbe abziehen, um richtige Begriffe

von dem Verhältnifs der kohlensauren und phosphorsauren Salze im Blut zu erhalten, das Wichtigste indessen ist hiervon unabhängig, dafs nämlich die Salze des Blutes je nach der Nahrung wechseln, und zwar mit grofser Schnelligkeit. Dieses geht deutlich durch Vergleich der Zusammensetzung der Blutasche desselben Hundes hervor, der zu verschiedener Zeit ein anderes Futter erhielt. Ich halte diefs für sehr wichtig, denn man kann hiernach mit Bestimmtheit behaupten, dafs der Einflufs verschiedenartiger Nahrung grofsentheils eine Folge des veränderten Gehaltes des Blutes an Salzen ist; in der That, ob der Mensch Gemüse, Fleisch oder Brot geniefst, so wird sich immer Fibrin und Albumin bilden, aber durch eine, mehrere Tage fortgesetzte Nahrung von Gemüse, Kartoffeln etc. werden in dem Blut die Salze vollständig wechseln; an der Stelle von phosphorsauren Alkalien, die vorher in grofser Menge vorhanden waren, wird man kohlensaure Salze finden. Welchen bedeutenden Einflufs müssen nicht solche Veränderungen des Blutes in pathologischen Zuständen besitzen! Es ist von Liebig nachgewiesen worden, dafs in Bezug auf die Absorption von Kohlensäure phosphorsaure Alkalien und kohlensaure Alkalien eine ähnliche Wirkung äufsern, aber ich glaube nicht, dafs es einerlei ist, ob die Nerven von einer Flüssigkeit umgeben sind, die phosphorsaure oder kohlensaure Salze enthält. Dafs man durch Genufs von Früchten oder Gemüsen dem vorher sauren Harn sehr schnell eine alkalische Reaction mittheilen kann, ist bekannt.

Auffallend ist die geringe Menge von Kalk, die sich in dem Blute vorfindet, obgleich man in der Nahrung und dem Wasser reichliche Mengen davon geniefst, und es scheint hiernach, dafs derselbe sehr schnell von den Knochen aufgenommen wird.

Die Menge des Eisenoxyds ist sehr bedeutend, besonders grofs fand ich sie in dem Blut des mit Fleich ernährten Hundes und es begreift sich diefs leicht, indem das als Nahrung genos-

sene Fleisch noch eine bedeutende Menge von Blutkügelchen enthält, die so reich an Eisen sind.

Ich hoffe diese Untersuchung noch auf pathologisches Blut ausdehnen zu können; diese erste Arbeit hatte hauptsächlich den Zweck, das Verhältnifs von Phosphorsäure und Kohlensäure in dem normalen Blut festzustellen.

Ueber die Bereitung der Schmelzfarben;

von *A. Wächter.*

(Fortsetzung.)

Gelbe Schmelzfarben zur Porzellanmalerei.

Die gelben Farben zur Porzellanmalerei sind entweder durch Antimonsäure oder Uranoxyd gefärbte Bleigläser. Das dazu erforderliche antimonsaure Kali wird durch Verpuffen von 1 Theil feingeriebenem metallischen Antimon mit 2 Theilen Salpeters in einem glühenden hessischen Tiegel und Aussüfsen des Rückstandes mit Wasser bereitet. Das Uranoxyd erhält man in der passendsten Beschaffenheit durch Erhitzen von salpetersaurem Uranoxyd bis zur vollständigen Austreibung der Salpetersäure.

Citronengelb.

8 Theile antimonsaures Kali, 2½ Thl. Zinkoxyd, 36 Thl. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 5 Thl. Mennige, 2 Thl. weifsem Sand und 1 Thl. calcinirtem Borax bereitet), werden innig gemengt und in einem Porzellantiegel, der in einem hessischen Tiegel steht, so lange geglüht, bis der Inhalt in breiigen

Flufs gerathen ist, dann mit einem Spatel herausgenommen, nach dem Erkalten gestofsen und auf einer Glasscheibe mit Läufer feingerieben. Wird die Farbe länger geschmolzen als zur vollständigen Vereinigung der Gemengtheile nothwendig ist, so wird die gelbe Farbe in eine schmutziggraue, durch Zerstörung des antimonsauren Blei's, umgewandelt.

Hellgelb.

4 Theile antimonsaures Kali, 1 Thl. Zinkoxyd, 36 Thle. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 8 Thle. Mennige und 1 Thl. weifsem Sand bereitet), werden gut gemengt, in einem hessischen Tiegel geschmolzen und nach dem Erkalten gestofsen und feingerieben.

Längeres Schmelzen ist bei Bereitung dieser Farbe von weniger nachtheiligem Einflufs, als bei der vorigen, wegen der Abwesenheit des borsauren Natrons in der Mischung des Bleiglases. Die Farbe selbst ist intensiver gelb als die vorige und eignet sich besonders gut zum Vermischen mit rothen und braunen Farben, giebt aber mit grüner Farbe gemischt weniger reine Töne als die vorige. Ihrer gröfseren Schwere wegen geht sie besser aus dem Pinsel als diese und läfst sich, ohne nach dem Einbrennen abzuspringen, in dickerer Lage als diese auftragen.

Dunkelgelb I.

48 Thle. Mennige, 16 Thle. Sand, 8 Thle. entwässerter Borax, 16 Thle. antimonsaures Kali, 4 Thle. Zinkoxyd, 5 Thle. Eisenoxyd (Caput mortuum), werden innig gemengt und in einem hessischen Tiegel bis zur vollständigen Vereinigung der Gemengtheile, aber nicht länger, geschmolzen. Längeres Schmelzen wirkt ebenso nachtheilig, wie beim Citronengelb und verwandelt die goldgelbe Farbe in eine schmutzig gelbgraue.

Dunkelgelb II.

20 Thle. Mennige, 2½ Thle. weifser Sand, 4¼ Thle. antimonsaures Kali, 1 Thl. Eisenoxyd (Caput mortuum), 1 Thl. Zinkoxyd, werden gut gemengt und in einem hessischen Tiegel geschmolzen. Längeres Schmelzen ist hierbei von weniger nachtheiligem Einflufs, als bei der vorhergehenden Farbe; auf und neben diesem Dunkelgelb II. kann mit eisenrother Schmelzfarbe gemalt werden, ohne dafs dasselbe zerstört, oder nachtheilig nuançirt wird.

Für die Landschafts- und Figurenmalerei ist es von Wichtigkeit, die aufgeführten gelben Farben strengflüssiger herzustellen, um damit auf oder unter andern Farben malen zu können, ohne eine Auflösung des Gemalten durch die darüber oder darunter liegende Farbe befürchten zu müssen. Man ertheilt ihnen diese Eigenschaft durch Zusatz von Neapelgelb, welches zu diesem Zweck am besten durch starkes und anhaltendes Glühen eines Gemenges von 1 Thl. Brechweinstein, 2 Thln. salpetersauren Blei's, 4 Thln. abgeknisterten Kochsalzes in einem hessischen Tiegel und nachträgliches Aussüfsen des zerkleinerten Glührückstandes mit Wasser bereitet wird. Durch Mischen dieses Neapelgelb mit Bleiglas erhält man ebenfalls brauchbare gelbe Farben, nur auf kostspieligerem Wege als oben angegeben. Ein gutes Gelb zur Landschaftsmalerei giebt zum Beispiel eine Vermischung von 8 Thln. Neapelgelb und 6 Thln. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. Mennige, 1 Thl. weifsen Sand und 1 Thl. calcinirten Borax bereitet).

Die mit Antimon erzeugten gelben Schmelzfarben zeigen sich nach dem Einbrennen auf Porzellan, unter dem Mikroscop betrachtet nicht als homogene, gelbgefärbte Gläser, sondern als ein Gemenge einer gelben durchscheinenden Substanz (antimonsaures Blei?) und eines farblosen Glases.

Urangelb.

1 Thl. Uranoxyd, 4 Thle. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 8. Thln Mennige und 1 Thl. weifsen Sand bereitet), werden innig gemengt und auf einer Glasplatte mit Läufer feingerieben. Die Farbe eignet sich nicht zum Vermischen mit andern Farben, mit denen sie nur mifsfarbige Töne erzeugt, zum Schattiren auf ihr dient Dunkelpurpur oder Violett.

Uranorange.

2 Thl. Uranoxyd, 1 Th. Chlorsilber, 3 Thl. Wifsmuthglas (durch Zusammenschmelzen von 4 Thln. Wifsmuthoxyd und 1 Th. krystallisirter Boraxsäure bereitet), werden innig gemengt und auf der Glasscheibe mit Läufer feingerieben. Das Orange eignet sich ebensowenig, wie das Gelb, zum Vermischen mit andern Farben. Nach dem Einbrennen auf Porzellan, unter dem Mikroscop betrachtet, zeigen die Uranfarben ein blafsgelb gefärbtes Glas, indem unverändertes Uranoxyd suspendirt ist; es ist also ein kleiner Theil des Uranoxyds im Schmelzen gelöst.

Grüne Schmelzfarben zur Porzellanmalerei.

Blaugrün.

10 Thle. chromsaures Quecksilberoxydul, 1 Thl. chemisch reines Kobaltoxyd, werden, um eine möglichst innige Vermengung herbeizuführen, auf einer Glasscheibe mit Läufer feingerieben, dann in einem an beiden Enden offenen Porzellanrohr bis zur vollständigen Austreibung des Quecksilbers geglüht. Das so erhaltene schön blaugrüne Pulver wird dann in einen Porzellantiegel geschüttet und der Deckel auf demselben mit Glasur aufgekittet. Der gefüllte Tiegel wird der stärksten Hitze des Porzellanofens, während eines Porzellanbrandes ausgesetzt, nach dem Erkalten der Inhalt durch Zerschlagen des

Tiegels herausgenommen und zur Entfernung einer geringen Menge chromsauren Kali's mit Wasser ausgesüfst.

Man erhält so eine Verbindung von Chromoxyd und Kobaltoxyd zu nahe gleichen Aequivalenten verbunden, von der blaugrünen Farbe des Grünspahns.

Die blaugrüne Schmelzfarbe besteht nun in einer Mischung von 1 Thl. des Chromkobaltoxyds, ½ Thl. Zinkoxyd, 5 Thln. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. Mennige, 1 Thl. weifsem Sand und 1 Thl. calcinirtem Borax bereitet), welche zusammen gemengt und auf der Glasscheibe feingerieben werden. Durch Vermischen dieses Blaugrüns mit Citronengelb können alle beliebigen Zwischentöne erzeugt werden. 1 Thl. Blaugrün auf 6 Thle. Citronengelb giebt ein schönes Grasgrün.

Dunkelgrün.

Chromsaures Quecksilber allein, wird ebenso behandelt, wie beim Blaugrün das Gemenge desselben mit Kobaltoxyd und 1 Thl. des so erhaltenen, schön grünen Chromoxyds wird mit 3 Thln. desselben Bleiglases, wie beim Blaugrün angegeben, vermischt und auf der Glasscheibe feingerieben.

Schattirgrün.

8 Thle. chromsauren Quecksilbers und 1 Thl. Kobaltoxyd werden innig gemengt und auf einer flachen Schaale der stärksten Hitze des Porcellanofens während eines Porcellanbrandes ausgesetzt. Man erhält hierdurch ein Chromkobaltoxyd von grünlichschwarzer Farbe, das mit dem zweifachen Gewicht des beim Blaugrün angegebenen Bleiglases vermischt, eine strengflüssige schwarzgrüne Farbe zum Schattiren anderer grüner Farben liefert.

Betrachtet man dünne Splitter der auf Porcellan eingebrannten chromgrünen Farben unter dem Mikroscop, so nimmt man

deutlich wahr, dafs die Partikelchen des Chromoxyds oder Chromkobaltoxyds ungelöst in dem farblosen Bleiglase herumschwimmen.

Blaue Schmelzfarben zur Porzellanmalerei.

Dunkelblau.

1 Thl. chemisch reinen Kobaltoxyds, 1 Thl. Zinkoxyd, 1 Thl. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. Mennige, 1 Thl. Sand und 1 Thl. calcinirten Borax bereitet), 4 Thle. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. Mennige und 1 Thl. weifsen Sand bereitet), werden gut gemengt und im Porzellantiegel bei mindestens dreistündiger Glühhitze geschmolzen, ausgegossen, zerkleinert und auf der Glasscheibe feingerieben. — Wenn diese Farbe langsam erkaltet, gesteht sie zu einem Haufwerk spiefsiger Krystalle. — Lange anhaltendes Schmelzen bei nicht zu hoher Temperatur ist nothwendig, um einen schönen Farbenton zu erlangen, daher sie am besten ausfällt, wenn sie während der Dauer eines Porzellanbrandes in der zweiten Etage des Porzellanofens, dem sogenannten Verglühofen, geschmolzen wird. So bewerkstelligt sich auch das Schmelzen der Bleigläser am zweckmäfsigsten und billigsten.

Hellblau.

1 Thl. Kobaltoxyd, 2 Thle. Zinkoxyd, 6 Thle. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. Mennige und 1 Thl. weifsen Sand bereitet), 1½ Thle. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. Mennige, 1 Thl. weifsen Sand und 1 Thl. calcinirten Borax bereitet), werden gut gemengt und wie beim Dunkelblau angegeben, geschmolzen.

Schattirblau.

10 Thle. Kobaltoxyd, 9 Thle. Zinkoxyd, 25 Thle. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. Mennige und 1 Thl.

weifsen Sand bereitet), 5 Thle. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. Mennige, 1 Thl. weifsen Sand und 1 Thl. calcinirten Borax bereitet), werden gemengt und wie beim Dunkelblau angegeben worden, geschmolzen. — Die Farbe wird nur zum Schattiren auf oder unter den beiden angegebenen blauen Farben benutzt, wozu sie sich ihrer Strengflüssigkeit wegen besonders eignet.

Luftblau.

2 Thle. Dunkelblau, 1 Thl. Zinkoxyd, 4 Thle. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 4 Thln. Mennige und 1 Thl. weifsen Sand bereitet), werden innig gemengt und auf der Glasscheibe feingerieben. Die Farbe wird entweder rein, oder mit andern gemischt nur zum Malen des Himmels in Landschaften angewendet.

Die beschriebenen blauen Schmelzfarben zeigen sich nach dem Einbrennen auf Porzellan unter dem Mikroscop ebenfalls nicht als homogen blau gefärbte Gläser, sondern als Gemenge einer durchsichtigen blauen Substanz (kieselsaures Kobalt-Zinkoxyd?) und eines farblosen Glases.

Türkisblau.

3 Thle. chemisch reinen Kobaltoxyds und 1 Thl. reinen Zinkoxyds wurden zusammen in Schwefelsäure gelöst, dann die wässerige Lösung von 40 Thln. Ammoniakalaun hinzugefügt, die gemischten Lösungen zur Trockne verdunstet und der Rückstand bis zur vollständigen Austreibung des Wassers erhitzt, dann gepulvert und in einem Tiegel einer mehrstündigen heftigen Rothglühhitze ausgesetzt. — Am schönsten fällt die Farbe aus, wenn sie während der Dauer eines Porzellanbrandes der Hitze des Verglühofens ausgesetzt wird. — Sie ist eine Verbindung von nahe 4 Aequivalenten Thonerde, 3 Aequivalenten Kobaltoxyd und 1 Aequivalent Zinkoxyd, von schöner türkisblauer

Farbe. — Andere Mengungsverhältnisse der Oxyde, als die angegebenen, geben nicht so schön gefärbte Verbindungen. — Will man ihr einen grünlicheren Farbenton geben, so erreicht man diefs durch Einrühren von frisch gefälltem, feuchtem, chromsaurem Quecksilberoxydul in die oben beschriebene Lösung des Ammoniakalauns, Zinks und Kobalts. — Auf die oben angegebenen Mengen reicht $^1/_{16}$ Thl. chromsaures Quecksilber, auf den trocknen Zustand berechnet, aus.

Die türkisblaue Schmelzfarbe wird dargestellt durch Vermischen von 1 Thl. Thonerdekobaltzinkoxyd, mit 2 Thln. Wismuthglas (durch Zusammenschmelzen von 5 Thln. Wismuthoxyd und 1 Thl. krystallisirter Borsäure bereitet).

Die im Traité des arts céramiques von Brogniart zur Darstellung der türkisblauen Schmelzfarbe mitgetheilte Vorschrift ist unrichtig, denn ein Bleiglas von der daselbst angegebenen Mischung (3 Thle. Mennige, 1 Thl. Sand, 1 Thl. Boraxsäure) zerstört den türkisblauen Farbkörper beim Schmelzen vollständig und man erhält damit nur eine schmutzig blaugraue Farbe.

Die Betrachtung der auf Porzellan eingebrannten türkisblauen Schmelzfarbe mit dem Mikroscop zeigt sie als ein Gemenge eines durchsichtigen blauen Körpers und eines farblosen Glases. — Der durchsichtige blaue Körper ist aller Wahrscheinlichkeit nach das beschriebene Thonerdekobaltoxyd, das für sich schon unter dem Mikroscop durchscheinend ist, dessen Durchscheinenheit aber durch das umgebende geschmolzene Wismuthglas bis zur Durchsichtigkeit gesteigert wird, gleichwie die der Papierfaser durch Oel. — Dieselbe Bewandtnifs hat es auch wohl mit dem mikroscopischen blauen Bestandtheil der andern blauen Schmelzfarben, der wahrscheinlich kieselsaures Kobaltzinkoxyd ist, denn dieses ist schon, für sich bereitet, ein rein blaues, unter dem Mikroscop durchscheinendes Pulver.

chwarze und graue Schmelzfarben zur Porzellanmalerei.

Iridiumschwarz.

Iridiummetall, wie man es im Handel aus Rufsland als feines graues Pulver bezieht, wird mit einem gleichen Gewicht abgeknisterten Kochsalzes gemengt und in einem Porcellanrohr, durch welches ein Strom von Chlorgas geleitet wird, schwach roth geglüht. Es verwandelt sich hierdurch ein Theil des Iridiums in Zweifachchloridnatrium, welches durch Wasser aus der geglühten Masse ausgezogen und von dem noch unveränderten Iridium getrennt wird. Die wässerige Lösung des Doppelsalzes mit kohlensaurem Natron zur Trockne eingedampft und dann mit Wasser extrahirt, hinterläfst schwarzes Iridiumsesquioxyd, das getrocknet und mit seinem doppelten Gewicht Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 12 Thln. Mennige, 3 Thln. weifsem Sand und 1 Thl. calcinirtem Borax bereitet) gemengt und auf einer Glasscheibe feingerieben wird. Das bei dem ersten Behandeln mit Kochsalz und Chlorgas unverändert gebliebene Iridium wird derselben Behandlung von Neuem unterworfen.

Iridiumgrau.

1 Thl. Iridiumsesquioxydul, 4 Thle. Zinkoxyd, 22 Thle. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 5 Thln. Mennige, 2 Thln. Sand und 1 Thl. calcinirtem Borax bereitet), werden gut gemengt und auf einer Glasscheibe feingerieben. Die mikroscopische Betrachtung der auf Porzellan eingebrannten iridiumhaltigen Schmelzfarben zeigt das Iridiumsesquioxyd unverändert in dem geschmolzenen klaren Bleiglase schwimmend. In der Unveränderlichkeit des Iridiumsesquioxyds beruht auch die Eigenschaft derselben, sich mit allen andern Schmelzfarben mischen zu lassen, ohne sie nachtheilig zu nuançiren, wie es mit den anders bereiteten grauen und schwarzen Schmelzfarben der Fall ist,

Schwarz, aus Kobalt und Mangan.

2 Thle. entwässerten schwefelsauren Kobaltoxyds, 2 Thle. entwässerten Manganvitriols, 5 Thle. Salpeter werden gut gemengt und in einem hessischen Tiegel bis zur vollständigen Zersetzung des Salpeters rothgeglüht. Die geglühte Masse, mit Wasser ausgekocht, hinterläfst ein tiefschwarzes Pulver, eine Verbindung von Kobalt- und Manganoxyd. Ein Theil hiervon wird mit 2½ Thln. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 5 Thln. Minium, 2 Thln. Sand und 1 Thl. calcinirtem Borax bereitet) gemengt und auf einer Glasscheibe feingerieben.

Grau, aus Kobalt und Mangan.

2 Thle. des Kobaltmanganoxyds, 1 Thl. Zinkoxyd, 9 Thle. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 5 Thln. Mennige, 2 Thln. Sand und 1 Thl. calcinirten Borax bereitet), werden gemengt und auf der Glasscheibe feingerieben.

Diese schwarzen und grauen Schmelzfarben sind weit billiger herzustellen, als die aus dem Iridium bereiteten und stehen in der Farbe ihnen nicht nach, nur sind sie nicht so gut zum Vermischen mit andern Farben geeignet, verändern auch bei mehrmaligem Einbrennen ihren Ton etwas, was ihre Anwendung nicht so sicher macht.

Die mikroscopische Betrachtung der auf Porzellan eingebrannten Farben zeigt ebenfalls, dafs das Kobaltmanganoxyd von dem schmelzenden Bleiglase nicht aufgelöst wird, sondern unverändert darin suspendirt ist.

In der Malerei braucht man noch ein strengflüssiges Schwarz, welches von darüber wegfallenden Farben im Schmelzen nicht angegriffen wird, das

Unterarbeitungsschwarz.

5 Thle. Blauviolett (aus Goldpurpur), 1⅔ Thl. Kobaltmanganoxyd, 1⅔ Thl. Zinkoxyd, werden innig gemengt und auf einer Glasscheibe feingerieben.

Deckweifs.

1 Thl. Mennige, 1 Thl. weifser Sand und 1 Thl. krystallisirte Boraxsäure, werden gut gemengt und in einem Porzellantiegel geschmolzen. — Diese weifse Emaille hat die Eigenschaft, beim schnellen Erkalten, wenn man sie z. B. in Wasser ausgiefst, ein farbloses klares Glas zu bilden, langsam erkaltet aber vollkommen weifs und undurchsichtig zu seyn. Durch Erhitzen des klaren Glases bis zur Schmelzhitze wird ihm seine Durchsichtigkeit wieder genommen und es wird undurchsichtig wie vorher. Es theilt diese Eigenschaft übrigens mit den Emaillen, deren Opacität durch Arseniksäure oder Wolframsäure hervorgebracht wird. — Die Undurchsichtigkeit wird hier vermuthlich durch Ausscheidung von kieselsaurem Blei bewirkt, wie in den bekannten weifsen Emaillen durch arseniksaures oder wolframsaures Kali, oder durch Zinnoxyd.

Dieselbe ist jedoch von unendlicher Feinheit, denn unter dem Mikroscop sieht man nur eine gelbliche Trübung des Glases, die selbst bei der stärksten Vergröfserung noch nicht einzelne Partikelchen unterscheiden läfst.

Das Weifs dient znm Markiren der lichtesten Stellen der Bilder, wo man nicht im Stande ist, dieselben durch Blofslegen der weifsen Oberfläche des Porzellans hervorzubringen, wird aufserdem öfters in geringer Menge den gelben und grünen Farben zugemischt, um sie deckend zu machen.

Bleifluſs.

Ein farbloses Bleiglas zum Ueberarbeiten über mattgebliebene Stellen der Malerei, sowie zum Vermischen mit zu strengflüssigen Farben, erhält man durch Zusammenschmelzen von 5 Thln. Mennige, 2 Thln. weifsem Sand und 1 Thl. calcinirtem Borax.

Rothe und braune Schmelzfarben zur Porzellanmalerei aus Eisenoxyd.

Gelbroth.

Entwässertes schwefelsaures Eisenoxyd wird auf einer Schaale in einer offenen Muffel unter fortwährendem Umrühren mit einem eisernen Spatel so lange geglüht, bis der gröfste Theil der Schwefelsäure daraus entwichen ist und eine herausgenommene Probe mit Wasser auf einer Glastafel aufgestrichen, eine schöne gelbrothe Färbung zeigt; nach dem Erkalten wird das Eisenoxyd durch Auswaschen mit Wasser von noch unzersetztem schwefelsaurem Salz befreit und dann getrocknet. Zur Herstellung der Schmelzfarbe werden 7 Thle. des gelbrothen Eisenoxyds mit 24 Thln. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 12 Thln. Mennige, 3 Thln. Sand und 1 Thl. calcinirtem Borax bereitet), gut gemengt und auf einer Glasscheibe feingerieben.

Braunroth.

Wird das Glühen des schwefelsauren Eisenoxyds so lange fortgesetzt bis zur völligen Austreibung der Schwefelsäure und bis eine herausgenommene Probe eine dunkelrothe Färbung zeigt, so erhält man ein zur braunrothen Schmelzfarbe geeignetes Eisenoxyd, mit dem im übrigen so verfahren wird, wie beim Gelbroth angegeben wurde.

Bläulichroth (Pompadour).

Glüht man das schwefelsaure Eisenoxyd noch stärker, so verliert es seine lockere Beschaffenheit, wird schwerer und nimmt eine bläulichrothe Farbe an. Diesen Zeitpunkt richtig zu treffen, wo das Eisenoxyd die gewünschte carminrothe Nuance angenommen hat, ist nicht leicht, da es bei diesen Feuersgraden sich sehr schnell verändert.

Die Schmelzfarbe daraus wird durch Vermischen von

2 Thln. purpurfarbnen Eisenoxyds mit 5 Thln. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 5 Thln. Mennige, 2 Thln. Sand und 1 Thl. calcinirtem Borax dargestellt) und Feinreiben auf der Glasscheibe bereitet.

Castanienbraun.

Diese Farbe, in verschiedenen Nuançirungen bis ins Schwarze, bekommt das Eisenoxyd bei noch höheren Hitzgraden, als zur Darstellung der rothen Farbentöne erforderlich waren und die Schmelzfarben bereitet man daraus durch Vermischen von 2 Theilen castanienbraunen Eisenoxyds mit 5 Thln. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 12 Thln. Mennige, 3 Thln. Sand und 1 Thl. calcinirtem Borax bereitet) und Feinreiben des Gemenges auf der Glasscheibe.

Chamoisfarbe.

1 Theil Eisenoxydhydrat (durch Fällen von Eisenoxydlösung mit Ammoniak bereitet), 4 Thle. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 12 Thln. Mennige, 3 Thln. Sand und 1 Thl. calcinirtem Borax), werden gemengt und auf der Glasscheibe feingerieben.

Die Farbe wird nur in sehr dünner Lage aufgemalt und dient zur Erzeugung gelbbrauner Fonds.

Fleischfarbe.

1 Thl. rothes Eisenoxyd, 4 Thle. Dunkelgelb II., 10 Thle. Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 12 Thle. Mennige, 3 Thle. Sand und 1 Thl. calcinirtem Borax bereitet), werden gut gemengt und auf einer Glasscheibe feingerieben.

Die Farbe kann ebenfalls nur in dünner Lage verarbeitet werden, durch Vermischen mit Eisenroth, Luftblau oder Dunkelgelb II. läfst sie sich beliebig nuançiren. Das Roth der Wangen und Lippen wird mit dem Pompadourroth darauf gemalt.

Salpeter, werden gemischt und wie bei Hellbraun I. angegeben behandelt. Die auf diesem Wege erhaltene schön dunkelrothbraune Verbindung von Kobaltoxyd, Zinkoxyd und Eisenoxyd, wird mit ihrem 2½fachen Gewicht desselben Bleiglases, wie die vorhergehenden Farben gemengt und feingerieben.

Chrombraun.

1 Thl. Eisenoxydhydrat wird mit 2 Thln. chromsaurem Quecksilberoxydul gemischt und zur innigeren Vermengung auf der Glasscheibe feingerieben, dann auf einer Schaale in der offenen Muffel bis zur vollständigen Austreibung des Quecksilbers rothgeglüht. Die so erzeugte dunkelrothbraune Verbindung von Chromoxyd und Eisenoxyd wird mit ihrem dreifachen Gewicht Bleiglas (durch Zusammenschmelzen von 5 Thl. Mennige, 2 Thln. Sand und 1 Thl. calcinirtem Borax bereitet), gemengt und auf der Glasscheibe feingerieben.

Nach dem Einbrennen auf Porzellan unter dem Mikroscop betrachtet, zeigen diese verschiedenen braunen Farben ebenfalls, dafs die dunkelgefärbten Oxydverbindungen in dem Bleiglase nur suspendirt und nicht, oder doch nur in geringem Maafse aufgelöst sind. Die angegebene Bereitungsweise auf trocknem Wege für die gefärbten Oxydverbindungen, die den Körper der verschiedenen braunen Farben ausmachen, ist wohlfeiler und sicherer als die Präcipitation der gemischten Lösungen durch kohlensaures Natron und Calcination des ausgesüfsten Niederschlages, wodurch man übrigens auch zum Ziel gelangt. Wollte man aber die einzelnen Oxyde statt ihrer Verbindung mit Bleiglas mischen, so würde man dadurch Farben erhalten, welche nicht rein durchgehen, d. h. nach dem Einbrennen in starker Lage auf Porzellan einen andern Farbenton als in dünner Lage zeigen, aufserdem würden sie vor dem Einbrennen eine ganz andere Farbe besitzen, als sie nach demselben annehmen, was ihre Anwendung für den Maler unsicher macht.

Notiz über eine Schwefelwasserstoff haltende Soolquelle;

von *Theodor Bromeis* in Marburg.

Die Soolquelle, deren Analyse den Gegenstand der nachstehenden Notiz ausmacht, ist im Sommer 1847 am westlichen Abhange des Lindener Berges bei Hannover von dem Brennereibesitzer Herrn Niemeyer erbohrt worden. Sie bietet nicht nur in technischer Beziehung Interesse dar, sondern verdient auch in balneologischer Hinsicht eine besondere Beachtung, da sie der nachstehenden Analyse zufolge zu den reichen Schwefelquellen gezählt werden kann.

Das Wasser, dessen specifisches Gewicht bei 9° C. 1,0308 beträgt, besitzt einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff und trübt sich an der Luft. Es enthält aufser Schwefelwasserstoff, Kieselerde, freier Kohlensäure und einer organischen asphaltartigen Substanz, deren Geruch nach der Zerstörung des Schwefelwasserstoffs an der Luft hervortritt, Natron, Kalk, Magnesia und Kali, gebunden an Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Kohlensäure.

1) 135,479 Grm. des Wassers, mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, gaben, nach Zusatz von Ammoniak durch oxalsaures Ammoniak gefällt, 0,417 Grm. kohlensauren Kalk.

2) Aus der wieder mit Salzsäure versetzten Flüssigkeit wurden 1,675 schwefelsaurer Baryt erhalten.

3) Nach Entfernung des überschüssigen Chlorbariums durch ein Gemenge von freiem und kohlensaurem Ammoniak wurde die Flüssigkeit verdampft, der Salmiak durch Glühen entfernt und die Magnesia mittelst Quecksilberoxyd abgeschieden. Ihr Gewicht betrug 0,179 Grm.

4) Das rückständige Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium wog nach dem schwachen Glühen 13,215 Grm. 1;172 Grm. davon gaben, mit Platinchlorid behandelt, 0,062 Kaliumplatinchlorid.

5) 17,559 Grm. des Wassers, durch Silberlösung gefällt, gaben 4,215 Chlorsilber.

6) Zur Bestimmung der Kohlensäure wurde eine Quantität des Wassers in einen gewogenen Kolben gebracht, welcher ein Gemenge von Chlorbariumlösung mit Ammoniak und Salmiak enthielt und durch nachherige Wägung die Menge des eingefüllten Wassers zu 143,7 Grm. bestimmt. Aus dem dabei abgeschiedenen, ausgewaschenen Niederschlage wurde der kohlensaure Baryt mit Salzsäure extrahirt und aus der so erhaltenen Lösung 0,696 Grm. schwefelsaurer Baryt gefällt.

7) 162,288 Grm. des Wassers hinterliefsen nach dem Abdampfen im Wasserbade und bei dem Wiederauflösen 0,2012 Grm. scharf getrockneten Rückstand, der nach dem Glühen und wiederholten Behandeln mit kohlensaurem Wasser 0,0302 Grm. einer organischen asphaltartigen Substanz verlor und bestand aus:

Kieselsäure	0,0110	
Schwefelsäure	0,0350	($\dot{Ba}\,\ddot{S}$ = 0,1020)
Magnesia	0,0020	
Kalkerde	0,0827	($\dot{Ca}\,\ddot{C}$ = 0,1477)
Organ. Substanz	0,0302	
Kohlensäure	0,0394.	

8) 57,968 Grm. des mit Essigsäure und Stärke versetzten Wassers wurden solange mit einer titrirten Jodlösung, welche auf 870 Volumina 0,464 Grm. Jod enthielt, vermischt, bis die blaue Färbung bei dem Umrühren der Flüssigkeit nicht mehr verschwand. Es waren dazu 98,3 Volumentheile, oder 0,0524 Grm. erforderlich.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich die nachstehende Zusammensetzung des Wassers in 1000,00 Theilen :

Einfach kohlensaurer Kalk . . .	0,5515
Wasserfreier schwefelsaurer Kalk .	3,4360
Schwefelsaures Kali	1,8413
Wasserfreies schwefelsaures Natron	2,4369
Chlornatrium	93,6850
Chlormagnesium	3,1290
Kohlensäure	0,6708
Schwefelwasserstoff	0,0702
Kieselsäure	0,0678
Asphaltartige Substanz	0,1861
Wasser	893,9254
	1000,0000.

Guanin, ein wesentlicher Bestandtheil gewisser Sekrete wirbelloser Thiere;

von Dr. *E. Gorup-Besanez* und Dr. *Friedrich Will* in Erlangen.

Im Verlauf ausgedehnter zootomischer und chemischer Untersuchungen über die Harnorgane wirbelloser Thiere beschäftigten wir uns auch mit den Excrementen der Kreuzspinnen (Epeira diadema), in der Absicht, durch die Ermittelung der chemischen Natur derselben oder eines ihrer Bestandtheile weitere Anhaltspuncte für den Nachweis der Harnorgane zu erhalten.

Um die Excremente in einer zur Untersuchung genügenden Menge zu gewinnen, verfuhren wir in folgender Weise: in einen mit Gaze überspannten Käfig sperrten wir eine Anzahl Kreuzspinnen und fütterten dieselben reichlich mit Fliegen. Am Boden des Käfiges war eine Glasplatte angebracht, die sich leicht wegnehmen liefs. Da nun bekanntlich die Spinnen ihre halbweichen Excremente auf dem Gespinnst sitzend entleeren, so

gelang es uns leicht binnen drei Wochen auf der Glasplatte so viel davon aufzusammeln, dafs damit die folgenden Versuche angestellt werden konnten.

Die Excremente sind weifs, weifslichgelb, zuweilen von beigemengten Hautüberresten der Fliegen mehr oder minder bräunlich, getrocknet leicht zu pulvern. Sie lösen sich nicht in Wasser, nur sehr wenig in Alkohol, leicht jedoch in Salzsäure und Schwefelsäure. Die salzsaure Lösung besitzt von fremdartigen Beimengungen eine bräunliche Farbe, die schwefelsaure eine schmutziggelbe. Wird die salzsaure Lösung mit Wasser verdünnt, so scheiden sich nach kurzer Zeit wohlausgebildete farblose Krystalle mit allen Eigenschaften des salzsauren Guanins aus. Werden die Excremente auf dem Platinblech erhitzt, so bräunen sie sich, stofsen ammoniakalische Dämpfe aus und hinterlassen eine schwer verbrennliche Kohle. Mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt und dann mit concentrirter Salpetersäure versetzt, lösen sie sich vollständig auf und aus der Auflösung scheiden sich sehr rasch Krystalle in der Form sechsseitiger Plättchen aus, die von überschüssiger Salpetersäure in der Kälte nicht gelöst werden. Diese Verbindung scheint dem von Unger *) beobachteten salpetersaurem Guanin mit höchstem Säuregehalt zu entsprechen. Wendet man dagegen eine verdünnte Salpetersäure an, oder läfst man die Verbindung aus Wasser krystallisiren, so erhält man immer sehr feine, strahlig gruppirte verfilzte Nadeln, wohl das salpetersaure Salz Unger's mit niedrigstem Säuregehalt. Beide Arten von Krystallen ziehen an der Luft sehr rasch Feuchtigkeit an und lösen sich ungemein leicht in Wasser.

Sowohl die salpetersaure Verbindung, als auch die ursprünglichen Excremente geben, mit Salpetersäure vorsichtig abge-

*) Diese Annalen Bd. LIX. S. 63.

dampft, einen citronengelben Rückstand, der sich in Kali und Ammoniak mit tief gelbrother Farbe löst. In der alkalischen Lösung erzeugt Salmiak einen gelben, Kohlensäure einen weifsen Niederschlag, unterchlorigsaures Natron entfärbt die Lösung, nachdem kurz vorher eine grünliche Färbung eingetreten war. Nach einiger Zeit entsteht in der farblosen Lösung ein weifslicher Niederschlag. Diese Reactionen hat das Guanin mit dem Xanthicoxyd gemein.

Wird die salpetersaure Verbindung in der Wärme mit Salzsäure behandelt, so löst sie sich auf und nach der Verdünnung mit Wasser fällt salzsaures Guanin in sehr feinen durchsichtigen, sternförmig gruppirten Prismen heraus. Wird endlich eine concentrirte salzsaure Lösung mit concentrirter Chlorplatinlösung heifs vermischt und zur Hälfte abgedampft, so fällt eine hochgelbe Verbindung in deutlichen Krystallen nieder, welche auf dem Platinblech verkohlen und nach dem Verglimmen der Kohle metallisches Platin zurücklassen.

Durch diese Versuche halten wir das Vorkommen des Guanins in den Spinnenexcrementen für hinreichend erwiesen, und in Anbetracht der geringen Menge des uns zu Gebote stehenden Materials, wird uns wohl auch Niemand den Mangel quantitativ-analytischer Nachweise zum Vorwurf machen. Ueberdiefs hat eine Schritt für Schritt vergleichende Untersuchung einer Guanosorte genau dieselben Resultate geliefert. Noch glauben wir bemerken zu müssen, dafs das Guanin in den Spinnenexcrementen den bei weitem überwiegenden Bestandtheil auszumachen scheint, ja! es wäre sogar möglich, dafs die Excremente mit Ausnahme von Nahrungsüberresten ausschliefslich daraus bestehen.

J. Davy *) hat angegeben, dafs der Spinnenkoth einen

*) Edinburgh New Phil. Journ. XL. 231 u. 335. Berzelius Jahresb. 27. Jahrg. 3. Heft.

Körper enthalte, welcher alle Eigenschaften des Xanthicoxydes zeige. Diese Angabe findet durch Obiges ihre Berichtigung.

Von vornherein läfst sich erwarten, dafs das erwähnte Vorkommen von Guanin keine vereinzelte Erscheinung seyn werde; und in der That haben wir auch im sogenannten *grünen Organ* des Flufskrebses und im Bojanus'schen Organ der Teichmuschel (Anodonta cygnea) einen Stoff gefunden, der Reactionserscheinungen zeigt, die mit der gröfsten Wahrscheinlichkeit auf Guanin hinweisen. Doch gebrach es uns bisher an dem nöthigen Material, um entscheidende Versuche damit anzustellen.

Notiz über das Caffeïn.

von *F. Rochleder.*

In den Lehrbüchern der Chemie findet man angegeben, dafs Caffeïn durch Chlor und Salpetersäure keine Veränderung erleide. Stenhouse hat zuerst gezeigt, dafs durch Einwirkung von Salpetersäure auf Caffeïn ein krystallisirter Körper entstehe, den er Nitrotheïn genannt hat. Er führt in seiner Abhandlung die Resultate an, die er bei der Analyse dieses Körpers erhielt, stellt aber keine Formel dafür auf. Zugleich bemerkt Stenhouse, dafs unter Umständen das Caffeïn durch Salpetersäure in eine Substanz verwandelt werde, die mit Ammoniak die Farbe des Murexids annimmt.

Diese Angaben von Stenhouse habe ich vollkommen bestätigt gefunden. Wird Caffeïn mit Salpetersäure behandelt, so entstehen, je nach der Concentration der Säure, der Dauer der Einwirkung, der angewandten Temperatur verschiedene Producte, deren Untersuchung zu ebenso interessanten Resultaten führen dürfte, wie die der Metamorphosen der Harnsäure gegeben hat.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs die, durch Ein-

wirkung der Salpetersäure unter Umständen entstehende Substanz, die mit Ammoniak die Farbe des Murexids annimmt, auch durch Chlor, ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Salzsäure, Königswasser u. s. w. hervorgebracht werde, fand ich es für zweckmäfsig, den Vorgang genau zu untersuchen, der hierbei stattfindet, indem zu hoffen war, dafs ein durch so verschiedene Oxydationsmittel entstehendes Product einen Schlufs auf die Constitution des Caffeïns zu machen gestatten würde.

Es war zuerst nöthig, eine sichere und ergiebige Methode zur Darstellung dieses Körpers zu finden, und zu untersuchen, ob es das einzige Product der Einwirkung oxydirender Substanzen auf das Caffeïn sey, oder nicht. Aus dem Umstande, dafs sich Caffeïnplatinchlorid in heifser Salpetersäure unter Entwicklung salpetriger Dämpfe mit rothgelber Farbe auflöst und diese Flüssigkeit beim Erkalten ein Platinsalz in schuppigen Krystallen fallen läfst, die kein Caffeïnplatinchlorid mehr sind, schien hervorzugehen, dafs nebst andern Körpern auch ein basisches Product sich bilde, welches theilweise den Stickstoff des Caffeïns enthalte.

Nach vielen Versuchen fand ich folgende Methode zur Darstellung dieser Producte am zweckmäfsigsten. Man löst Caffeïn in siedendheifsem Wasser. Die kochend heifs gesättigte Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einem Netz von Krystallen. Durch Umrühren mit einem Glasstab erhält man einen dicken Brei. In diesen leitet man Chlorgas, so lange, bis alles Caffeïn zersetzt ist. Man erkennt diefs daran, dafs ein Tropfen der mit Chlor behandelten Flüssigkeit mit einem Tropfen Kalilauge von 1,27 spec. Gew. zusammengebracht, sogleich einen weifsen Niederschlag giebt, wenn noch unzersetztes Caffeïn vorhanden ist. Unter dem Mikroscope erscheint dieser Niederschlag als eine Menge verfilzter, seideglänzender Nadeln.

Sobald alles Caffeïn zersetzt ist, hört man mit dem Durchleiten des Chlorgases auf. Während dem Durchleiten des Chlors

durch den Caffeïnbrei verschwindet das Caffeïn nach und nach, theils in Folge der Zersetzung, theils in Folge der Salzsäurebildung. Wenn der Punct eingetreten ist, wo sich alles Caffeïn gelöst hat, ist beiläufig der dritte Theil des Caffeïns zersetzt, der übrige Antheil als salzsaures Caffeïn gelöst.

Während Caffeïn mit der stärksten Kalilösung bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht werden kann, ohne eine Zersetzung zu erleiden, entwickelt die Flüssigkeit, die man nach dem Durchleiten des Chlorgas durch einen Caffeïnbrei erhält, bei Zusatz von Kalilösung, sobald die Salzsäure gesättigt ist, eine so grofse Menge von Ammoniak, dafs man glauben sollte, man habe es mit einer Lösung von Salmiak zu thun. Auf der Haut eingerieben, bringt diese Flüssigkeit nach einiger Zeit, gleich einer Alloxanlösung, eine purpurne Färbung hervor. Mit Eisenvitriol und einem Alkali zusammengebracht, wird die Flüssigkeit prachtvoll indigblau.

Wird diese Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft, so entwickelt sich eine grofse Menge Salzsäure. An dem Rande der Flüssigkeit färbt sich der, durch's Verdampfen derselben gebildete Rückstand, in Folge einer beginnenden Zersetzung gelb. Um diefs zu verhindern, rührt man die Flüssigkeit fortwährend um. Bei einer gewissen Concentration fangen sich Krystalle zu bilden an, deren Menge fortwährend sich vergröfsert. Hat die Flüssigkeit Syrupsdicke erreicht, nimmt man die Krystalle vermittelst eines Platinspatels heraus und legt sie auf Löschpapier, um die Mutterlauge, die ihnen noch anhängt, einsaugen zu lassen. Die Mutterlauge verdampft man bis zur Honigdicke, läfst sie erkalten, vermischt sie mit etwas kaltem Wasser und rührt mit einem Glasstab unter Reiben an den Wänden um, wobei sich noch mehr von den erwähnten Krystallen ausscheidet. Diese sammelt man auf einem Filter und wäscht sie mit etwas Wasser, worin sie sehr schwer löslich sind.

Das Umrühren der Flüssigkeit mit einem Glasstabe während

dem Abdampfen erleichtert sehr die Abscheidung der Krystalle, die sich oftmals nicht bilden, wenn es unterlassen wird, selbst wenn die Flüssigkeit bis zur Honigdicke abgedampft wird. Sie entsteht dann erst, wenn nach Zusatz von etwas kaltem Wasser mit einem eckigen Glasstab die Flüssigkeit unter Reiben an den Wänden umgerührt wird, und zwar an den Puncten, wo die Wände des Gefäfses mit dem Glasstab in Berührung waren.

Die Flüssigkeit, aus welcher diese Krystalle sich abgesetzt haben, enthält noch eine andere Substanz, basischer Natur, ihre Gegenwart erkennt man leicht durch ihr Verhalten gegen Platinchlorid. Wird die Mutterlauge jener Krystalle mit etwas Wasser vermischt und mit Platinchloridlösung versetzt, so bildet sich ein reichlicher Niederschlag eines Platindoppelsalzes, der um so leichter gelb gefärbt ist, je verdünnter die Flüssigkeiten sind, und um so dunkler gelb, je concentrirter sie angewandt werden. In kaltem Wasser ist das Salz ziemlich leicht löslich, sehr leicht in heifsem Wasser, diese Lösung ist dunkel rothgelb und setzt bei langsamem Erkalten Krystalle ab, die dem doppeltchromsauren Kali ähnlich sind.

Der obenerwähnte krystallisirte Körper macht der Menge nach das Hauptproduct der Zersetzung aus. Er stellt eine Masse körniger Krystalle dar, von täuschender Aehnlichkeit mit Alloxantin, mit dem es auch in seinem Verhalten gegen mehrere Reagentien übereinstimmt. Er löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser auf. Aus der heifsgesättigten Lösung setzt sich beim Erkalten nur ein kleiner Theil der aufgelösten Menge ab, der gröfsere Antheil bleibt gelöst. Wird diese Auflösung umgerührt und dabei an den Wänden gerieben, so trübt sich die Flüssigkeit und läfst den gröfsten Theil der Substanz als feines Krystallmehl fallen.

Mit ammoniakhaltender Luft in Berührung färben sich die weifsen Krystalle anfangs rosenroth bis dunkel purpurfarben. Ein mit der Lösung dieses Körpers getränktes Papier färbt sich

an der Luft prachtvoll roth und diese Farbe ist so beständig, dafs sie nach einem Jahre noch unverändert sich erhalten hat. Auf der Haut bringt diese Flüssigkeit ebenfalls rothe Flecke hervor, die durch Wasser nicht weggewaschen werden können, ganz so, wie eine Lösung von Alloxan. Mit Kalilösung befeuchtet färbt sich dieser Körper dunkelviolett, aber die Verbindung hat wenig Beständigkeit, denn nach einigen Secunden verschwindet unter reichlicher Ammoniakentwicklung diese Färbung vollkommen. Wird statt Kalilösung ein Brei von Barythydrat mit den Krystallen zusammengebracht, so entsteht eine prachtvoll veilchenblaue Verbindung, die ihre Farbe ebenfalls in sehr kurzer Zeit verliert, wie diefs beim Alloxantin der Fall ist.

Setzt man der Auflösung dieser Substanz ein Eisenoxydulsalz und hierauf ein Alkali zu, so färbt sich die Flüssigkeit prachtvoll indigblau.

Salpetersaures Silberoxyd wird augenblicklich, unter Abscheidung schwarzer Flocken von metallischem Silber, durch diese Substanz zersetzt.

Platinchloridlösung wird, selbst bei Erwärmung, nicht verändert.

Beim Erwärmen verhält sich dieser Körper ganz wie Alloxantin, er färbt sich anfangs gelb, dann braungelb, und löst sich dann mit Purpurfarbe in Wasser auf. Wird seine Lösung in Wasser abgedampft, so bleibt er in Form eines gelblichen, firnifsartigen Ueberzugs auf dem Gefäfs zurück, färbt sich beim vorsichtigen Erhitzen rothgelb und wird von wässeriger Ammoniakflüssigkeit mit der Farbe des Murexids gelöst. Aus dieser Lösung gelingt es jedoch nicht, Murexidkrystalle darzustellen. Bei der trocknen Destillation erhält man theils ein krystallinisches Sublimat, theils eine rothe unkrystallisirte Materie, die dadurch gebildet wird, dafs ein Theil unzersetzt verflüchtigte Substanz durch das Ammoniak, das bei der Zersetzung eines andern

Theiles gebildet wird, sich verändert. Wird die Substanz auf schmelzendes Kalihydrat geworfen, so entwickeln sich reichliche purpurfarbige Dämpfe, die dadurch gebildet werden, dafs ein Theil der Substanz unzersetzt sich verflüchtigt, ehe das Kalihydrat darauf einwirken könnte, während die mit dem Kalihydrat in Berührung befindliche untere Schichte der Substanz unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt wird, das die Dämpfe der sublimirten unzersetzten Substanz purpurn färbt.

Es wurden zu diesen Versuchen namhafte Quantitäten von Caffeïn verbraucht, die ich theils selbst aus Kaffe und Thee dargestellt habe, theils der Güte des Hrn. Medicinalraths Merk in Darmstadt verdanke.

Die kaiserl. Academie der Wissenschaften in Wien hat mir zur Fortsetzung dieser Untersuchung eine Summe von zweihundert Gulden C. M. zuerkannt, die mich in den Stand setzen, eine neue Menge von Caffeïn in Arbeit zu nehmen.

Die fehlenden analytischen Resultate werde ich hoffentlich in kurzer Zeit nachliefern können.

Ueber das Asclepion;

von Dr. *C. List.*

Die Asclepias syriaca enthält bekanntlich, besonders zur Zeit der Blüthe, einen weifsen Milchsaft, der aus verletzten Stellen in Tropfen hervorquillt. Hr. Dr. List hat auf meine Veranlassung über die Bestandtheile dieses Saftes, so weit es die kleine Menge des Materials zuliefs, einige Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dafs derselbe einen eigenthümlichen, krystallisirbaren, den Harzen sich anreihenden Körper enthält, für den er den Namen *Asclepion* vorschlägt. Er hat darüber folgende Beobachtungen gemacht :

Der unverzweigte Stengel der 4 bis 5 Fufs hohen Pflanzen, hat unter der Epidermis eine Schicht von grünem Parenchym deren Dicke ungefähr ¼ vom Halbmesser des Durchschnitts beträgt; auf sie folgt eine für das geringe Alter der Pflanze auffallend harte Holzschicht von ungefähr derselben Dicke. Das Markparenchym besteht aus sehr locker zusammengefügten, aufserordentlich grofsen Zellen und ist durch viele radial verlaufende Risse unterbrochen, in Verbindung stehend mit dem in der Achse befindlichen hohlen Raum, welcher ungefähr ¼ des Durchmessers ausmacht. Sowohl in dem Mark- wie in dem Rinden-Parenchym verlaufen die Milchgefäfse, jedoch in gröfserer Anzahl in dem letzteren, wie dieses das aus dem Querschnitte stattfindende Ausfliefsen deutlich zu erkennen giebt. Weder die Milchsaftgefäfse noch der Milchsaft selbst zeigen irgend eine Eigenthümlichkeit. Nur bei sehr starker Vergröfserung erkennt man in letzterem einen körnigen Inhalt und sparsam darin schwimmende, gelbliche Oeltröpfchen. Aus dieser Structur geht hervor, dafs die Einsammlung des Saftes nicht zweckmäfsig durch oberflächlich gemachte Einschnitte geschehen konnte; sondern es wurden zu diesem Zweck die Pflanzen dicht über dem Boden abgeschnitten und der aus der Schnittfläche reichlich hervorquellende Saft aufgefangen. Nachdem sich die Pflanzen mehrere Stunden lang in geneigter Lage befunden hatten, waren sie von dem meisten Milchsaft entleert und an anderen Stellen gemachte Einschnitte gaben nur noch Spuren davon.

Dieser Milchsaft ist sehr concentrirt, dickflüssig, reagirt schwach sauer, hat einen schwachen scharfen Geschmack und einen schwachen, aprikosenähnlichen Geruch. Beim Erwärmen coagulirt das darin enthaltene Albumin und schliefst die im Saft suspendirten Asclepiontheilchen so vollständig ein, dafs sich der flüssige Theil vollkommen klar abfiltriren läfst.

Durch Digestion mit Aether läfst sich aus dem Coagulum das Asclepion ausziehen. Nach dem Abdestilliren des meisten

Aethers bleibt eine vollkommen klare Lösung zurück, welche beim weiteren Verdunsten krystallinisch erstarrt. Das so dargestellte Asclepion ist aber noch nicht rein, es enthält in geringer Menge eine andere Substanz, welche bei wiederholter Behandlung mit *wasserfreiem* Aether ungelöst zurückbleibt.

Das reine Asclepion bildet weifse, blumenkohlähnliche, krystallinische Massen; bei sehr langsamer Verdunstung seiner Lösung erhält man es als eine feinstrahlige, concentrische Krystallisation.

Es ist geschmack- und geruchlos und in Wasser und Alkohol ganz unlöslich. Von Aether wird es leicht gelöst; weniger leicht von Terpentinöl, Steinöl und concentrirter Essigsäure. Von starker heifser Kalilauge wird es weder verändert, noch aufgelöst. Es ist leicht schmelzbar und bleibt dann, wie das Lactucon, amorph und vollkommen klar. Dieser Amorphismus erschwerte die Bestimmung seines Schmelzpunktes, der auf die Weise nach wiederholten Beobachtungen bei 104° gefunden wurde, dafs man auf der inneren Wand einer sehr feinen Glasröhre wiederholt eine gesättigte Aetherlösung verdunsten liefs, sie dadurch mit einer undurchsichtigen Schicht von Asclepion belegte und dann beobachtete, wann diese beim Erhitzen in einem Oelbade durchsichtig zu werden anfing. Beim weiteren Erhitzen färbt es sich gelb unter Zersetzung und Verbreitung eines ähnlichen Geruches, wie erhitztes Cautschuck giebt. Auf keine Weise ist es sublimirbar.

Die Elementar-Analyse, mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas ausgeführt, die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet, gab folgende Resultate:

I. 0,237 Grm. gaben 0,6497 $\dot{C}$ und 0,230 $\dot{H}$.

II. 0,2225 „ „ 0,6072 $\dot{C}$ und 0,2098 $\dot{H}$.

Dieſs beträgt in 100 Theilen:

	I.	II.
C	74,852	74,514
H	10,767	10,452
O	14,381	15,034,

welche Zusammensetzung am besten mit dem Aequivalent-Verhältnifs = C^{20} H^{17} O^3 übereinstimmt, welches voraussetzt :

C	74,576
H	10,532
O	14,892.

Da es sowohl durch sein physiologisches Vorkommen als seine Eigenschaften sich zunächst als ein dem Lactucon analoger Stoff erweist, so möchte wohl, vorausgesetzt, dafs das Lactucon wirklich C^{40} H^{33} O^3 ist *), die obige Formel zu verdoppeln und seine Zusammensetzung am wahrscheinlichsten durch C^{40} H^{34} O^6 auszudrücken seyn. Es wäre dann isomerisch mit wasserfreier Camphorsäure. Wegen Mangels an Material war es nicht möglich, es noch in anderen Richtungen zu studiren.

W.

Ueber das Gewebe an den ägyptischen Mumien **);

von *James Thomson.*

Erster Theil ***).

I.

Die Untersuchungen, welche den Gegenstand der folgenden Abhandlung ausmachen, sind schon vor vielen Jahren angestellt

*) Annal. Bd. LX, S. 83.

**) Ich bin durch Herrn Professor Hofmann in London auf die obige Untersuchung, welche, abgesehen von ihrer archäologischen Bedeu-

worden. Ihre Veröffentlichung wurde durch Umstände, deren Auseinandersetzung hier überflüssig wäre, verzögert, aber die Resultate sind einer Menge von Personen mitgetheilt worden. Aehnliche Untersuchungen, die kürzlich von andern angestellt wurden, offenbar unbekannt mit dem, was man schon darüber weifs, liefsen mich glauben, dafs diese Mittheilung nicht ohne Interesse seyn möchte.

Meine Aufmerksamkeit wurde durch den verstorbenen Hrn. Belzoni auf die Gegenstände ägyptischer Arbeit gelenkt, als dieser unternehmende Reisende im Jahr 1822 das Modell eines alten Grabmals ausstellte, welches er in Aegypten entdeckt hatte. Er hatte die Güte, mir verschiedene Proben von Geweben, meistens von seinen eigenen Mumien, von denen er eine vollständig abgewickelt hatte, zum Geschenk zu machen.

Auf meine Bemerkung, dafs diese Fabrikate den Namen feiner Leinwand, welcher der ägyptischen Leinwand schon im Alterthum beigelegt wurde, kaum verdienten, und dafs die Beobachtungen des Dr. Hadley in den Philosophical Transactions für 1764 einigen Zweifel über die allgemein angenommene Feinheit dieser Leinwand erweckt hätten, theilte er mir mit,

---

tung, in Beziehung auf die mechanische Beschaffenheit der Baumwolle- und Flachsfasern, so wie über mehrere Farben der alten Aegypter, interessante Aufschlüsse giebt, aufmerksam gemacht worden und es hat mein verehrter Freund, Hr. Thomson, den ich als erfahrnen Chemiker und ebenso ausgezeichneten Kenner der Kunst wie des Alterthums hochschätze, auf meine Bitte die Güte gehabt, mir die Abdrücke der schönen Platten für die Annalen zu überlassen, wofür ich ihm meinen aufrichtigen Dank sage. J. L.

***) Der erste Theil dieser Abhandlung ist aus den Annals of Philosophy für Juni 1834, einem wissenschaftlichen Journal, in dem es zuerst erschien, abgedruckt. Es ist hier wieder in seiner ursprünglichen Form, mit wenigen Wortverbesserungen und Zusätzen, nach den Wünschen einiger Personen, deren Ansichten ich hochschätze. Die Thatsachen und Beobachtungen, die ich seitdem gesammelt habe, werden mit den Entgegnungen auf die Einwürfe einiger italienischen Alterthumsforscher in dem zweiten Theile mitgetheilt werden.

dafs er während seiner Nachforschungen in den Gräbern und Mumienplätzen in Aegypten Gewebe von jedem Grade von Feinheit getroffen habe, von der rauhsten Sackleinwand bis zum feinsten und durchsichtigsten Muslin. Ich fand diefs später bestätigt, als ich einige interessante Proben Mumienzeug erhielt, welche der damalige General-Consul von Aegypten, der verstorbene Hr. Salt, nach England geschickt hatte. Da mir der Gegenstand eine Untersuchung zu verdienen schien und ich die verschiedenartigsten Proben gesammelt hatte, so war meine erste Sorge, über den Stoff, aus dem sie gemacht waren, ins Klare zu kommen. Diese Frage hatte bereits die Aufmerksamkeit von verschiedenen Forschern erregt und zu gelehrten Abhandlungen Veranlassung gegeben.

Rouelle, in den Memoiren der französischen Akademie der Wissenschaften für 1750; Larcher, der Uebersetzer des Herodot, in den Noten zu diesem berühmten Werk und der gelehrte Johann Reinhold Forster, der eine Abhandlung De Bysso Antiquorum schrieb, hatten alle durch eigne Untersuchungen zu beweisen gesucht, dafs das ägyptische Mumienzeug Baumwolle sey; und diese Meinung wurde auf ihre Autorität hin von der gelehrten Welt in Europa angenommen. Es ist merkwürdig, dafs weder in dem Memoir von Rouelle, noch in den Noten von Larcher, noch auch in der Abhandlung von Forster, irgend Gründe oder Beweise für diese Ansicht gegeben sind. Sie versichern nur, dafs sie bei der Untersuchung der Binden verschiedener Mumien, welche bei ihnen bezeichnet sind und von denen ich einige seitdem selbst sorgfältig untersucht habe, alle diejenigen, die frei von harzigen Stoffen gewesen seyen, als Baumwolle erkannt hätten. Ich mufs gestehen, dafs ich bei aller Aufmerksamkeit, die ich ihnen widmete und mit dem Beistand verschiedener einsichtsvollen Sachverständigen nicht im Stande war, zu diesem Schlusse zu gelangen. Einige waren der Meinung, dafs der Stoff Baumwolle,

andere, dafs es Leinwand sey, und wieder andere, dafs die Sammlung Stücke von beiden enthielte — ein Beweis, dafs unsere Mittel es zu beurtheilen kein Vertrauen verdienten.

Der grofse Unterschied in dem specifischen Gewicht und der Leitungsfähigkeit von Leinwand und Baumwolle ist hinreichend für uns, bei sorgfältiger Prüfung genau zwischen ihnen zu unterscheiden; und es giebt wenige Personen, die, an den Gebrauch von Leinwand und Baumwolle gewöhnt, nicht sogleich durch das feine Gefühl, das sich bei der Berührung über den ganzen Körper verbreitet, beide Stoffe von einander unterscheiden könnten : aber solche Proben erfordern viel gröfsere Mengen von Material, als mir zu Gebote standen, da viele von den Stücken, die ich hatte, nicht gröfser als ein Schilling waren. Ich erkannte die Verschiedenheit des Geruchs der verbrannten Fasern und den Grad der Politur, den jede Art von Zeug beim Reiben mit einem Glasstöpsel annahm, sowie jede andere empirische Probe, die mir angegeben wurde, für äufserst unsicher und suchte umsonst nach irgend einem chemischen Beweis. Da fiel mir ein, dafs man als die Ursache der allgemein angenommenen Unbrauchbarkeit der Baumwolle für Charpie, im Vergleich mit Leinwand, die Verschiedenheit in der Form ihrer Fasern angebe, indem die einen rauh und kantig, die andern rund und glatt seyen, und ich fand wirklich im 12. Band der Philosophical Transactions für 1678 diese Struktur durch Hrn. Leuwenhoek, diesen frühesten Beobachter durch das Mikroscop, beschrieben. Es schien mir daher der einfachste Weg, Leinwand und Baumwolle zu unterscheiden, wenn man ihre Fasern mit einem starken Mikroscop untersuchte. Da ich aber ein solches Instrument weder besafs, noch in seinem Gebrauche geübt war, so unternahm es mein Freund, Hr. Children, durch Sir Everard Home, mir den Beistand des Hrn. Bauer zu erbitten, dessen Arbeiten in der wissenschaftlichen Welt wohl bekannt sind und dessen mikroscopische Zeichnungen eine Reihe von Jahren die

Jahrbücher der Royal Society bereichert haben. Ich übersandte ihm verschiedene Fasern von Baumwolle und Leinwand, roh und verarbeitet, nebst Fasern von zerzupftem Mumiengewebe und erhielt nach wenig Tagen einen Brief von ihm, in dem er jedes Stück des seiner Untersuchung unterworfenen Mumienzeugs für Leinwand erklärte.

Dieser Brief war von einer schönen Zeichnung begleitet, welche die Fasern von roher und zerzupfter Baumwolle als flache Cylinder darstellte, gewunden wie ein doppeltgewundener Korkzieher, während die Fasern von Leinwand und von verschiedenen Mumienzeugen gestreckt und cylindrisch waren.

Nachdem uns wiederholte Versuche die Möglichkeit, durch das Mikroscop auf das Genaueste zwischen den Fasern von Leinwand und Baumwolle zu unterscheiden, über allen Zweifel erhoben hatten, verschaffte ich mir durch die Güte verschiedener Personen, die mit dem britischen Museum, dem College of Surgeons, dem Hunterischen Museum zu Glasgow und mit andern öffentlichen Anstalten in England und auswärts in Verbindung standen, eine grofse Menge der verschiedensten Gewebeproben von menschlichen Mumien sowohl, wie von Thieren und Vögeln, welche sich bei der Untersuchung mit dem Mikroscop des Hrn. Bauer alle ohne Ausnahme als Leinwand herausstellten. Derselbe konnte unter den zahlreichen Stücken, die wir beide viele Jahre hindurch gesammelt haben, nicht eine einzige Baumwollenfaser entdecken, welches, seitdem durch andre bestätigt, unwiderleglich beweist, dafs das Gewebe der ägyptischen Mumien Leinwand ist.

II.

Betrachtet man die Fasern der Baumwolle durch ein starkes Instrument, wie etwa das verbesserte achromatische Mikroscop von Plössl in Wien, welchem Hr. Bauer, was Vergröfserung und Reinheit des Bildes betrifft, vor jedem andern, das er zu

gebrauchen Gelegenheit hatte, den Vorzug giebt, so erscheinen dieselben wie durchsichtige gläserne Röhren, die etwas abgeplattet und um ihre eigene Axe gewunden sind. Ein Querdurchschnitt der Faser gleicht einigermafsen der Ziffer 8. Die Röhre, ursprünglich cylindrisch, ist am meisten in der Mitte zusammengefallen, so dafs sie Halbröhren zu beiden Seiten bildet, welche bei einer gewissen Beleuchtung der Faser das Ansehen eines flachen Bandes mit einem Saum oder Borde an jeder Seite geben. Die gleichförmige Durchsichtigkeit des Fadens ist durch kleine unregelmäfsige Figuren gestört, wahrscheinlich Runzeln und Falten durch das Austrocknen der Röhre. Die gewundene Form der Baumwollenfaser unterscheidet sie von allen andern Pflanzenfasern und ist characteristisch für die völlige Reife der Kapsel, während Hr. Bauer beobachtete, dafs die Fasern des unreifen Samens gerade, einfache cylindrische Röhren sind, die sich auch nach ihrer Trennung von der Pflanze nicht mehr winden, aber wenn die Samen reif werden, so ziehen sich die cylindrischen Röhren der Länge nach in der Mitte zusammen, noch ehe die Kapsel aufplatzt und nehmen die schon beschriebene Form an, die auf der beigegebenen Zeichnung genau abgebildet ist.

Diese Form und Character behalten die Fasern später immer bei, und sie unterliegt durch die Operationen des Spinnens, Webens, Druckens, Färbens und dann durch die häuslichen des Waschens etc. nicht der geringsten Veränderung, bis der Stoff in Lumpen zerfallen ist; und selbst dann bewirkt der gewaltsame Procefs des Einstampfens, um Papier aus ihnen zu machen, keine Aenderung in der Struktur. „Mit Plössl's Mikroscop“ sagt Bauer, „kann ich bestimmen, ob in irgend einem Papier baumwollene mit leinenen Lumpen gemischt sind.“

Die elementaren Fasern des Flachses (linum usitatissimum) sind ebenfalls durchsichtige cylindrische Röhren, die wie ein Schilfrohr gegliedert, oder mit Knoten versehen sind. Letztere Struktur kann

man nur mit Hülfe eines ausgezeichneten Instruments bemerken. Sie sind auf der beiliegenden Tafel genau wiedergegeben.

Erklärung von Tafel A.

A. Fasern des unreifen Baumwollensamens. Es sind vollkommen cylindrische Röhren. Die mit * bezeichnete ist unter Wasser gesehen und enthält einige Luftblasen eingeschlossen, zum Beweis, dafs die Röhre ganz hohl und ohne Gliederung ist.

B. Die beiden ersten Fasern sind von reifer Baumwolle und schon gewunden, obgleich die Kapsel noch nicht aufgesprungen und noch an der Pflanze befestigt ist. Die drei andern sind von roher, zum Verarbeiten fertiger Baumwolle.

C. Verschiedene Fasern von aufgedrehten Fäden verarbeiteter Baumwolle. Sie sind $^1/_{100}$ engl. Zoll lang und 400mal vergröfsert. Ihre Breite geht von $^1/_{800}$ bis zu $^1/_{3600}$ eines Zolls. Auf einen Zoll Länge gehen 300—800 Windungen.

Tafel B.

Fig. 1. Fasern von rohem Flachs vor dem Spinnen.

Fig. 2. Fasern von aufgedrehten verarbeiteten Flachsfäden.

Fig. 3, 4, 5. Fasern von aufgedrehten Fäden verschiedener Mumienzeuge.

Fig. 6. Fasern von aufgedrehten Fäden aus dem Gewebe von Dr. Granville's Mumie, die für Baumwolle gehalten wurden. Alle Proben sind Flachs und die Fasern besonders stark und grofs.

Fig. 7. Fasern von aufgedrehten Fäden verschiedener Ibismumien.

Fig. 8. Fasern von aufgedrehten Fäden der Mumie eines Ochsenkopfs.

Die abgebildeten Stücke sind alle $^1/_{100}$ Zoll lang und 400mal vergröfsert. Ihre Dicke geht von $^1/_{800}$ bis zu $^1/_{3800}$ eines Zolls.

III.

Von den Producten des Webstuhls unter den Nationen des Alterthums, mit Ausnahme derjenigen, die wir hier behandeln, wissen wir nur, was man aus den wenigen in alten Schriftstellern zerstreuten Notizen sammeln kann. Selbst das grofse Werk von Plinius, die Encyclopädie jener Zeiten, und bei all' seinen Mängeln eine unschätzbare Sammlung von Thatsachen, giebt uns nur wenig Aufklärung. Ueber die Handarbeiten der Aegypter und ihre häuslichen Künste gehen unsere Kenntnisse weiter, aber wir danken ihren Denkmalen mehr als ihren Geschichtschreibern; die Malereien, die ihre Gräber schmücken und die heute noch so frisch sind, als wären sie eben erst aus der Hand des Künstlers hervorgegangen, haben uns mehr enthüllt, als alle Schriftsteller des Alterthums.

Von den ägyptischen Malereien wissen wir indessen kaum mehr, als uns die Mumienplätze erschlossen haben; und es würde ebenso unvernünftig seyn, unsere jetzigen Grabstätten nach Zeugnissen und Proben der Handfertigkeit unserer Zeit zu durchsuchen, als sich eine Meinung über die Industrie der Aegypter aus jenen Tuchfetzen bilden zu wollen, welche ihre Todten umhüllen und fast unverändert auf uns gekommen sind. Die kunstvollen und kostbaren Stoffe, welche die Lebenden schmückten und die der Stolz der Kunstfertigkeit des erfindungsreichen Theben waren, sind seit Jahrhunderten untergegangen. Unter diesen Ueberbleibseln giebt es indessen doch einige, die der Aufmerksamkeit nicht unwerth sind, welche uns zurück in die Werkstätten früherer Zeiten versetzen und uns die wirklichen Verrichtungen der Weber und Färber in Aegypten vor mehr als zweitausend Jahren vorführen.

Die gröfsere Menge des Mumienzeugs, der Bänder oder Hüllen bei Vögeln, Thieren oder Menschen ist von grobem Gewebe, besonders das, welches mehr in unmittelbarer Berührung mit

dem Körper und gewöhnlich von harziger oder bituminöser Materie durchdrungen ist. Die der Oberfläche näher liegenden Bänder sind feiner. Oft ist das Ganze in einer groben und dicken Hülle, ähnlich unserer Sackleinwand, und manchmal in grobem weitmaschigem Zeug, wie wir es in unseren Käsepressen anwenden und für das es leicht genommen werden kann. In dem College of Surgeons sind verschiedene und unter denselben einige sehr merkwürdige Stücke dieses Gewebes.

Die Schönheit des Gewebes und die Eigenthümlichkeit in der Struktur war besonders auffallend bei einem Stück Zeug, welches mir Hr. Belzoni gab. Es war weder von Gummi, noch von Harz oder irgend einer andern Materie durchdrungen und ursprünglich offenbar weifs.

Es war dicht und stark, jedoch sehr elastisch. Das Garn oder der Faden, sowohl der Kette, als des Einschlags, war besonders gleichförmig und gut gesponnen. Der Faden der *Kette* war *doppelt*, er bestand aus zwei feineren zusammengedrehten Fäden. Der Einschlag war einfach. Die Kette enthielt 90 Fäden auf einen Zoll, der Einschlag nur 44. Schätzt man die Feinheit des Materials nach der Art des Baumwollengarns, so gingen etwa 30 Stränge (hanks) *) auf das Pfund.

Die fernere Untersuchung einer Menge verschiedener Stücke zeigte, dafs die Ungleichheit zwischen der Kette und dem Einschlag der Methode der Verfertigung angehörte, und dafs die Kette gewöhnlich 2 oder 3mal, nicht selten 4mal so viel Fäden auf dem Zoll hatte, als der Einschlag. So hatte ein Zeug, von dessen Garn 24 Stränge auf das Pfund gingen, 80 Fäden in der Kette auf 24 in dem Einschlag; ein anderes auf 120 in der Kette 40 in dem Einschlag, bei einer Feinheit von 30 Strängen auf

*) Ein Strang (hank) mifst 840 Ellen, so dafs der Grad der Feinheit nach der Länge oder der Zahl von Ellen geschätzt wird, in welche ein Pfund Baumwolle ausgesponnen ist.

das Pfund, und ein drittes hatte nur 30 Fäden in dem Einschlag. Alle diese haben also beziehungsweise die doppelte, dreifache oder vierfache Anzahl von Fäden in der Kette, verglichen mit derjenigen des Einschlags. Diese von unseren Zeuchen, wo die Verhältnisse beinahe gleich sind, so verschiedene Struktur beruht wahrscheinlich auf der Schwierigkeit und Mühe, den Einschlag hinein zu bekommen, wenn das Schiffchen mit der Hand geworfen war, wie man es in Indien noch auf den heutigen Tag macht, und wie es nach der Erinnerung alter Weber auch bei uns allgemein der Gebrauch war.

Ich erwähnte einige Stücke Mumienzeug, die der verstorbene Hr. Salt nach England schickte. Ich weifs nichts weiter von ihrer Geschichte, als dafs sie von Theben kamen und nur in dem äufseren Kasten einer Mumie transportirt wurden, die jetzt in dem brittischen Museum ist. Sie waren offenbar Theile einer andern Mumie, aber wann und wo diese geöffnet wurde, konnte ich nicht erfahren. Es waren Stücke von verschiedenen Graden von Feinheit, einige an den Enden gefranzt und einige streifig an den Rändern. Sie verdienen eine näher eingehende Beschreibung.

Die feinsten dieser Stücke kamen mir beim ersten Anblick vor wie Muslin von indischer Arbeit: denn wir erfahren aus der „Umschiffung des rothen Meeres“ einem dem Arrion zugeschriebenen Werke, das aber wahrscheinlicher von einem griechischen Kaufmann herrührt, der den Handel selbst betrieb, dafs die Musline von dem Ganges ein Ausfuhrartikel Indiens nach dem arabischen Golf waren. Allein diese Vermuthung, dafs es Baumwolle sey, wurde bald durch das Mikroscop widerlegt, und es stellte sich heraus, dafs sie alle ohne Ausnahme leinen waren. Einige waren dünn und durchsichtig, von sehr zartem Gewebe. Die feinsten schienen aus Garn von beinahe 100 Strängen auf das Pfund, mit 140 Fäden der Kette auf etwa 64 des Einschlags gemacht zu seyn. Ein Stück des feinsten Dacca-

Muslins in dem Museum des East India House, das feinste Product indischer Weberei, hat nur 100 Fäden in der Kette auf 84 des Einschlags, aber die aufserordentliche Feinheit des Garns, von dem, obgleich es aus der Hand gesponnen ist, nicht weniger als 250 Stränge auf das Pfund gehen, giebt diesem Fabrikat seine unübertreffliche Leichtigkeit und Zartheit.

Einige Stücke waren an den Enden befranzt, und eins, eine Art Schleier von etwa 4 Fufs Länge und 20 Zoll Breite, war es an beiden Enden. Die Franzen bildeten drei oder vier, mit den Fingern zu einem einzigen zusammengedrehte Fäden und zwei von diesen waren wieder zusammengedreht und in der Mitte und am Ende geknüpft, um das Aufdrehen zu verhüten, gerade wie bei den seidenen Shawls unserer Zeit.

Die Säume der ägyptischen Gewebe sind gewöhnlich mit der gröfsten Sorgfalt gefertigt und mit ihrer Festigkeit wohl berechnet, um das Zeug vor Zufällen zu schützen. Bänder von starkem Zeug oder Streifen sichern auch die Enden vor Verletzung und zeigen eine Kenntnifs aller jener kleinen Hülfsmittel moderner Manufactur. Verschiedene Stücke groben und feinen Zeugs waren mit blauen Streifen in verschiedenen Mustern umsäumt, die manchmal mit schmalen Linien von einer andern Farbe wechselten. Die Breite dieser Muster war verschieden von einem halben bis zu fünfviertel Zoll. In dem letzteren waren sieben blaue Streifen, der breiteste von der Breite eines halben Zolls, dem Rande am nächsten und auf diesen folgten fünf sehr schmale, den Beschlufs machte einer, der einen achtel Zoll breit war. Hätte sich dieses Muster über die ganze Breite des Zeugs wiederholt, so würde es einen modernen Gingham vorgestellt haben, welcher ohne allen Zweifel ein Artikel ägyptischer Industrie war. Ein schmales, etwa einen halben Zoll breites Muster bildete den Rand eines der feinsten dieser Stücke und war aus einem blauen Streifen, dem drei schmale Linien von derselben Farbe abwechselnd mit braunen folgten, zusammengesetzt, so

dafs das Ganze einen einfachen und schönen Saum abgab. Diese Streifen waren durch vorher gefärbte Fäden gebildet. Die Natur der braunen Farbe konnte ich nicht ermitteln, sie war zu sehr durch das Alter verschossen und die Menge zu gering, um irgend einen befriedigenden Versuch damit zu machen. Obgleich ich nicht zweifelte, dafs die blaue Farbe Indigo sey, so unterwarf ich doch das Tuch einer Untersuchung. Eine Zeit lang in Wasser gekocht, verlor die Farbe nicht im mindesten; sie wurde weder von Seife, noch von starken Alkalien angegriffen. Verdünnte Schwefelsäure hatte keine Wirkung darauf. Mit Bleichkalk behandelt, blafste sie allmählig ab und wurde zuletzt ganz zerstört. Starke Salpetersäure verwandelte das Blau in Orange und zerstörte die Farbe. Diese Versuche beweisen, dafs die färbende Substanz dieser Streifen Indigo ist.

Der Indig war dem Herodot unbekannt, denn er erwähnt ihn nicht. Plinius kannte ihn, und, obgleich er nichts von seiner Natur und seiner Erzeugung wufste, beschrieb er genau seine charakteristischste Eigenschaft, die Aussendung eines purpurrothen Dampfs, wenn er der Hitze ausgesetzt wurde. Wären seine Commentatoren mit der Sublimation des Indigo bekannt gewesen, so würde diese die vielen gelehrten Zweifel erspart haben. Wir erfahren aus der „Umschiffung", dafs es ein Ausfuhrartikel der Stadt Barbarike am Indus nach Aegypten war, wo seine Anwendung in einer wahrscheinlich sehr frühen Periode durch die hier beschriebenen Stücke erwiesen ist.

Unter den verschiedenen Stücken, für welche ich den Curatoren des Hunterischen Museums in Glasgow verpflichtet bin, ist eins von blafsrother Farbe. Ich wurde kürzlich auf dieses wieder aufmerksam gemacht, als ich eine ähnliche Farbe an den äufseren Hüllen von zwei schönen Mumien bemerkte, die der Universität zu London von Hrn. Morrison geschenkt worden sind und von denen eine vor Kurzem geöffnet wurde. Ich verschaffte mir Stücke von beiden und unterwarf sie, nebst dem

von Glasgow, folgenden Versuchen; mit kaltem Wasser behandelt, wurde ihre Farbe nicht angegriffen. Kochendes destillirtes Wasser nahm fast alle Farbe weg. Verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure wirkten nicht darauf ein, aber schwaches kohlensaures oder kaustisches Alkali zerstörte sie sogleich. Unter der Loupe zeigten die Proben von Glasgow deutlich kleine rothe Körner oder Concretionen über die Fasern des Tuches zerstreut. Ungeachtet der flüchtigen Natur des Farbstoffs von Carthamus tinctorius bin ich sehr geneigt, anzunehmen, dafs die drei von mir untersuchten Stücke mit dieser Pflanze gefärbt sind, denn man findet diese Concretionen auch manchmal in Zeugen, die von Saflor ihre Farbe haben. Auch besitzt der von der Mumie der Londoner Universität abgewickelte Ueberzug den dieser Farbe eigenthümlichen rosigen Anflug. Die Unempfindlichkeit dieser Farbe gegen Säuren und ihr augenblickliches Verschwinden mit Alkalien ist für Saflor charakteristisch. Ueberdiefs wurde Saflor lange Zeit hindurch in Aegypten cultivirt und die Europäer erhielten das erste Verfahren und die Farbe selbst aus diesem Land, wo die Pflanze wahrscheinlich Jahrhunderte lang im Gebrauch war und wo es noch heute ein wichtiger Ausfuhrartikel ist.

Bei der Glasgower Mumie erstreckte sich eine vier Zoll breite Schnur vom Scheitel bis zu den Zehen, von gelber, zum Theil noch gut erhaltener Farbe. Es schien kein Beizmittel dabei angewandt zu seyn und Waschen in kaltem Wasser verdarb sie. Vergleichende Versuche mit dieser Farbe und derjenigen, die man aus Saflor vor dem Ausziehen der rothen gewinnt, liefsen wenig Zweifel über ihre Identität. Eisen und Thonerdelösungen wirkten in gleich geringem Grade auf beide und sie schienen sehr schwache Verwandtschaft zu der Pflanzenfaser sowohl, als zu erdigen und metallischen Basen zu haben.

Obgleich das Alter dieser Mumien nicht mit Gewifsheit bestimmt werden konnte, so geht es doch sicher soweit zurück,

dafs die Erhaltung eines so zarten und flüchtigen Farbstoffs, wie Carthamus und selbst eines beständigeren, wie der Indigo äufserst auffallend ist und als Beweis dienen kann, dafs Substanzen, die der vereinigten Einwirkung von Wärme oder Licht und Feuchtigkeit so leicht unterliegen, fast nicht verändert werden, wenn man diese letztere ausschliefst. Theile des blauen Tuchs, welche in den dunkeln und trocknen Grabgewölben Thebens Jahrhunderte ausgehalten hatten, verloren, auf das Gras ins Freie gelegt, nach wenigen Tagen fast alle ihre Farbe.

Mumienzeug, das nicht von harzigen oder bituminösen Stoffen beschmutzt oder entfärbt ist, hat gewöhnlich eine hellbraune Farbe, die man der Zubereitung mit einem adstringirenden Stoff, der Haltbarkeit wegen, zuschreibt. All' dieses Tuch theilt dem Wasser eine braune Farbe mit, in welcher ich umsonst nach einer Spur von Gerbstoff gesucht habe. Bei keinem der Stücke brachte Leim, Albumin, oder Eisenlösungen einen Niederschlag hervor, aber Bleiessig gab eine Trübung und zeigte dadurch die Gegenwart von Extractivstoff. Ich möchte annehmen, dafs, wenn sich adstringirende Materien gefunden haben, dieses in solchen Theilen der Fall ist, welche mit Gummi oder Harz zubereitet worden sind und die sich vor den andern durch ihre Steifheit auszeichnen. Diese habe ich nicht untersucht. Alle diese Stücke, fein oder grob, sind mehr oder weniger verwest. Unter der grofsen Menge, die ich zu beobachten Gelegenheit hatte, hat die äufsere Bedeckung der Mumie in der Londoner Universität am wenigsten gelitten; sie ist verhältnifsmäfsig wohl erhalten. Ich weifs nicht, ob diefs ein Grund gegen ihr hohes Alter seyn kann, aber sie ist offenbar altägyptisch; auch nimmt man, soviel ich weifs, an, dafs bei den falschen, von den Arabern verfertigten Mumien, von denen Blumenbach einige in dem brittischen Museum gefunden hat, die Bänder und Hüllen ächt seyen. Von diesem alten Tuch ist auf den Mumienplätzen und in den Grabgewölben von Aegypten eine solche Menge

angehäuft, dafs sie in Europa ein Gegenstand der Speculation geworden sind, um Papier daraus zu machen. Die Aechtheit jener Mumien, von welchen unsre Stücke genommen sind, worüber übrigens kein Zweifel obwaltet, kann daher bei dieser Untersuchung kein Bedenken erregen.

Die Periode, während welcher die Sitte des Einbalsamirens in Aegypten herrschte, umfafst eine lange Zeitfolge. Chronologen rechnen von dem ersten der Pharaonen bis zu dem letzten der Ptolemäer, mit denen der Gebrauch aufgehört zu haben scheint, mehr als 2000 Jahre, während welcher jene Kunst ausgeübt wurde, welche diese spärlichen Ueberbleibsel ägyptischer Industrie, die einzigen Spuren der Weberei der Alten, auf uns gebracht hat. Sie beweisen, dafs das Spinnen und Weben des Flachses einen hohen Grad von Vollkommenheit erreicht hatte; manche der hier beschriebenen Stücke würden durch ihre Qualität noch heute Bewunderung erregen und die feinsten nähern sich unseren zarten Muslinen an Vollkommenheit. Die gefärbten Ränder beweisen thatsächlich, dafs der Indigo seit einer sehr entlegenen Zeit in Aegypten bekannt war und als Farbe benutzt wurde. Während dieser langen Periode müssen die Industrie und Künste mit der Civilisation bedeutende Fortschritte gemacht haben, die wir indessen nicht eher genügend nachweisen können, als bis eine genauere Kenntnifs der alten Sprache und der Charactere der Aegypter die Daten erläutert und die Chronologie ihrer Monumente und Malereien bestimmt haben wird. In dem Grabmal der Beni Hassan ist die Darstellung eines Webstuhls (abgebildet in Minutoli's Reisen) von ursprünglicher Einfachheit, dafs er dem ersten rohen Versuch eines Wilden gleicht, ein Gewebe zu formen, so wie sie Don Ulloa in seinen Reisen als unter den Einwohnern von Südamerika gebräuchlich beschrieben hat. Zwischen diesem Webstuhl und dem, in welchem der Gürtel der Amasis gewebt war, der im Herodot erwähnt und von Plinius als ein wunderbares Kunst-

werk näher beschrieben ist, mufs der Unterschied ungeheuer seyn.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs spätere Nachforschungen über diesen Gegenstand in den alten Grabmälern und Mumienplätzen Lumpen entdecken werden, die jetzt mit Füßen getreten werden und die der Reisende nicht beachtet, die aber viel Aufklärung über einen so interessanten Gegenstand, wie die Industrie der alten Aegypter ist, geben könnte.

Die Frage über die Natur des Byssus der Alten scheint mir durch die gegenwärtige Mittheilung zum Schlusse gebracht zu seyn. Herodot giebt an, dafs die Aegypter ihre Todten in Gewebe aus Byssus einhüllten: es ist gezeigt worden, dafs jedes bis jetzt untersuchte Mumienzeug Leinwand gewesen ist und wir verdanken daher dem Mikroscope des Hrn. Bauer den thatsächlichen Beweis, dafs der Byssus der Alten Flachs war.

(Schlufs folgt.)

Analyse der Krappsamenasche; von Dr. *J. Schiel* in Heidelberg.

Die analysirte Asche war aus Samen von Avignon gewonnen; 100 Thle. Samen gaben 8,14 Asche. Die Analyse gab:

Kali	17,77
Natron	5,48
Kalk	26,45
Bittererde und Spur Mangan	2,20
Eisenoxyd	3,30
Chlornatrium	9,11
Schwefelsäure	2,66
Phosphorsäure	4,51
Kieselerde	17,01
Kohlensäure	9,81
Kohle	1,54
	99,84.

Nach Abzug von Kohle und Kohlensäure enthält die Asche :

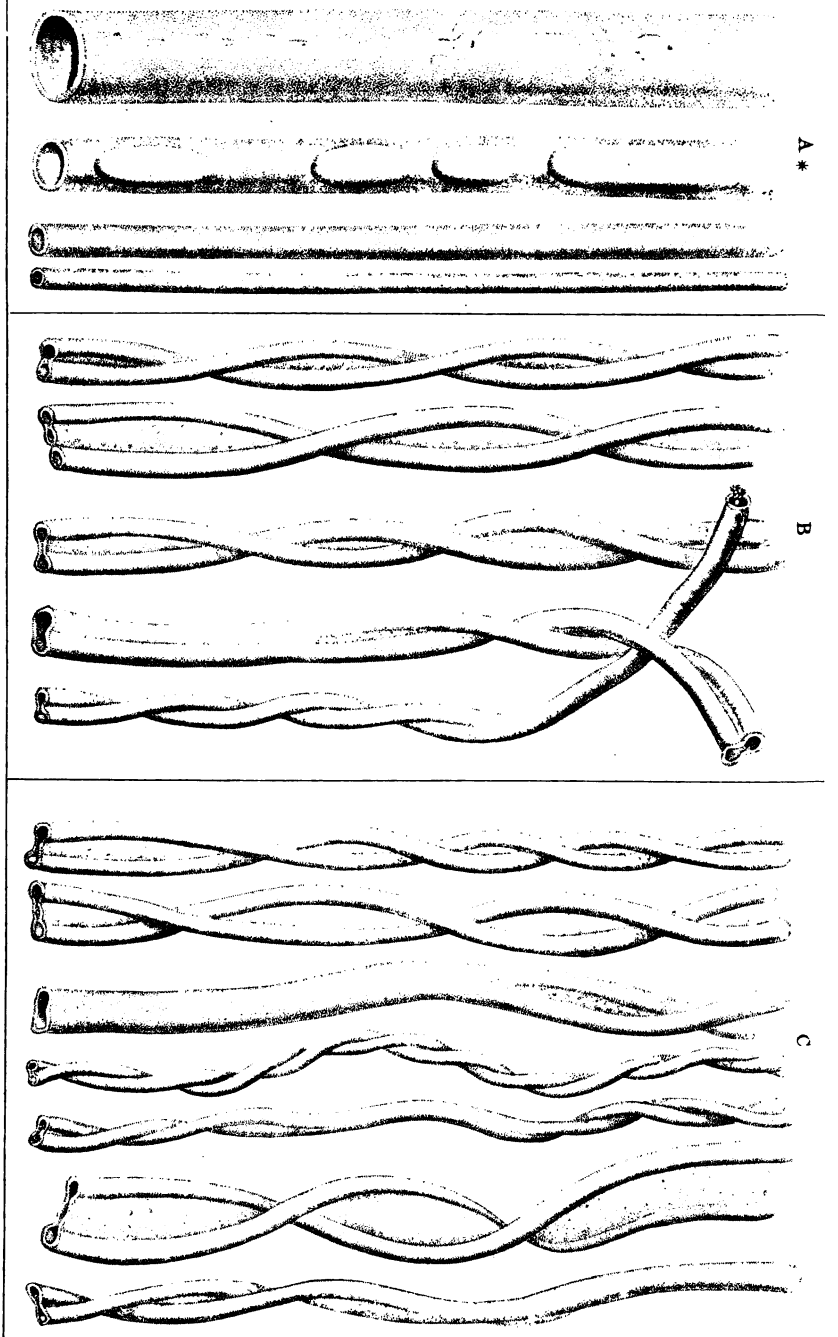
Kali	20,08
Natron	6,20
Kalk	29,89
Bittererde und Spur Mangan	2,48
Eisenoxyd	3,74
Chlornatrium	10,29
Schwefelsäure	3,00
Phosphorsäure	5,10
Kieselsäure	19,22
	100,00

Sauerstoffgehalt der Basen 15,63.

Ausgegeben den 13. Januar 1849.

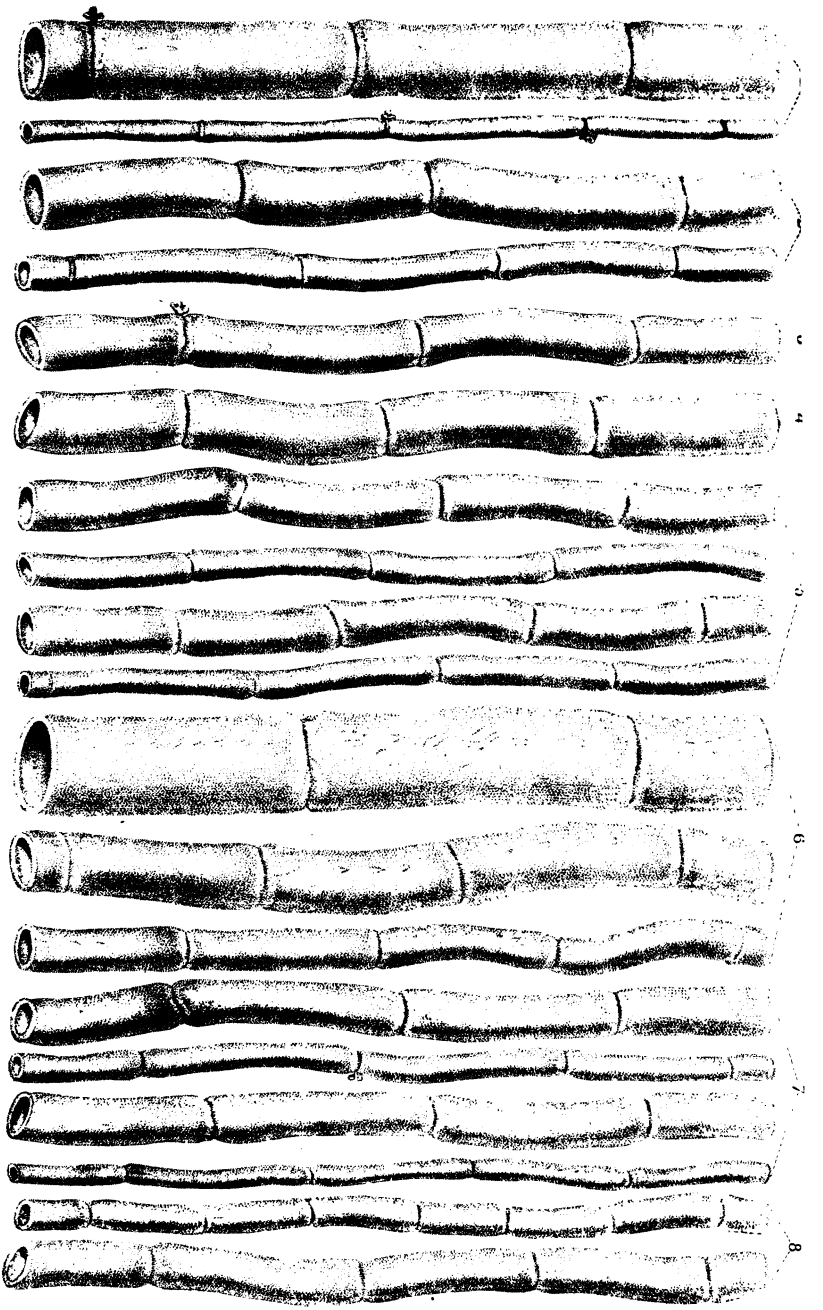
Magnified fibres of Cotton. Bauer. 1822.

PLATE.



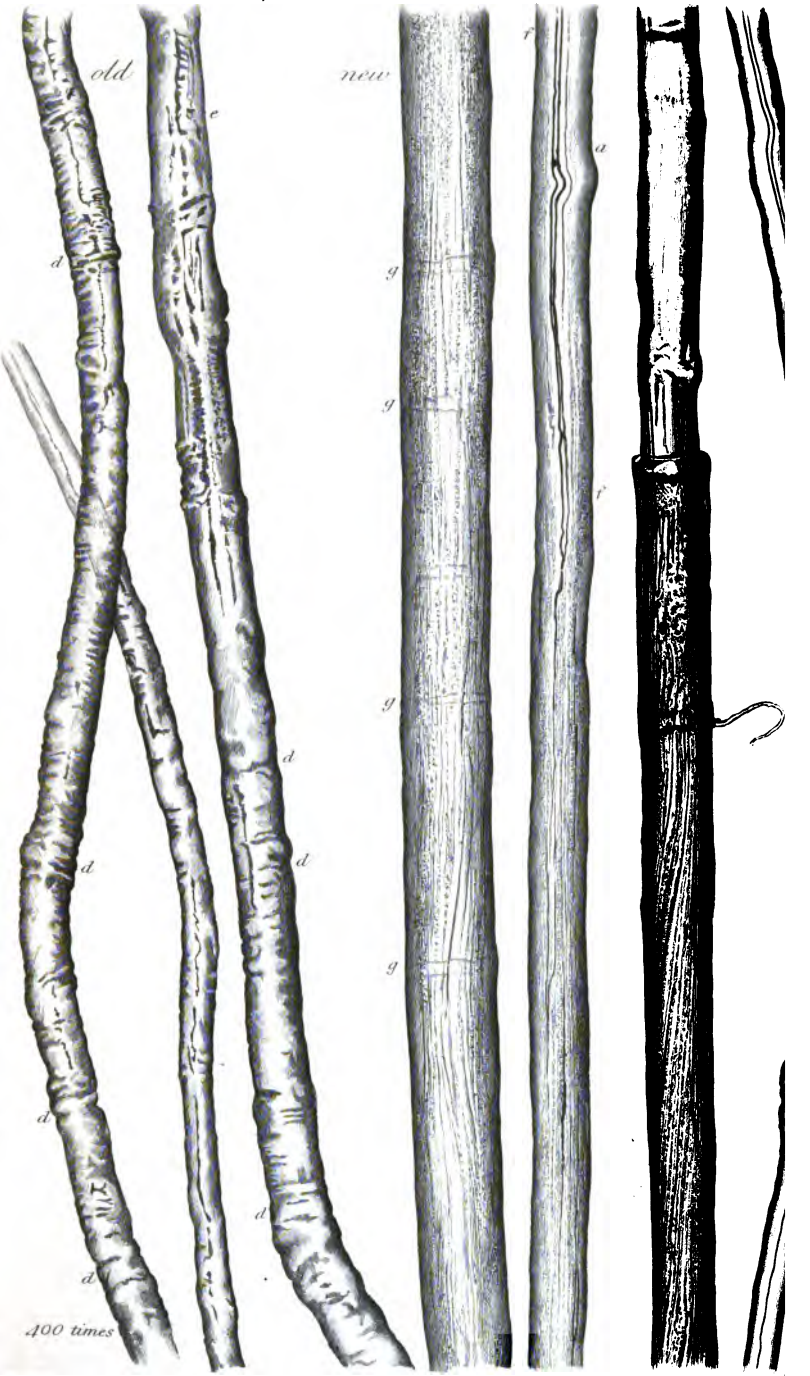
Francis Bauer del. Kew Green, Febr.y 11. 1822.

Magnified fibres of Flax. Bauer, 1834. PLATE



Francis Bauer del. Kew Green. April 24. 1834.

Fibres of old & new linen (modern)



C. Varley.

Fibres of Cotton.
d
c
e
d
d
d
b
a
c
f
e
e
400 times

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXIX. Bandes zweites Heft.

Einige Beobachtungen über Emulsin und dessen Zusammensetzung;

von *Buckland W. Bull.*

Die folgende Untersuchung wurde während des Sommersemesters 1848 im chemischen Laboratorium zu Giefsen angestellt, auf Anregung und unter der Leitung von Prof. Liebig. Die zur Darstellung des Emulsins angewandte Methode war, mit einigen Aenderungen, die von Ortloff empfohlene (Archiv d. Pharmacie Bd. 48, S. 16), welche darin besteht, dafs man die durch Auspressen von ihrem Oele befreiten gestofsenen Mandeln mit etwa ihrem doppelten Gewicht Wasser zu einem dünnen Brei anrührt und das Gemisch in einem weithalsigen Glasgefäfs, leicht bedeckt, 5—7 Tage lang einer Temperatur von 15—20° R. aussetzt, bis es anfängt, in saure Gährung überzugehen. Die Flüssigkeit wird dann abfiltrirt und das Emulsin durch Zusatz einer geringen Menge Alkohol, etwa ihres gleichen Volums, niedergeschlagen und bei einer 30° R. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet.

Ortloff beschreibt das so erhaltene Emulsin als „eine schwach röthlichgraue bis rothgelbe gummiartige Masse, leicht bröcklich in scharfkantigen Stückchen; in kleinen Stückchen hornartig durchscheinend, aufsen glasglänzend bis hellglänzend und im Bruche matt.“

Weiter sagt Ortloff S. 19 und 20: „Durch Weingeist aus der wässerigen Lösung gefälltes Emulsin löst sich bei Zusatz von Wasser wieder vollständig auf, aber nach dem Trocknen hinterläfst es einen Rückstand von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Bittererde, während die Lösung nur eine geringe Spur Kalk enthält, der auch wohl nicht ganz davon zu trennen ist."

„Von Säuren, Mineral- oder Pflanzensäuren wird die wässerige kalte Lösung *nicht* gefällt und damit gekocht bleibt die Lösung vollkommen klar. Entsteht aber ein kleiner flockiger Niederschlag mit Säuren, so ist dieses etwas beigemischtes Albumin, indem bei der Darstellung das Gemisch nicht lange genug gestanden und folglich nicht alles Albumin abgesetzt hatte."

Endlich sagt er (St. 24): „Dafs das Emulsin keinen Schwefel enthält, beweist hinreichend der Umstand, dafs erstens beim längeren Stehen der Emulsinlösung sich keine Spur von Schwefelwasserstoff entwickelt, zweitens aber auch, dafs beim Kochen mit Aetzkalilauge sich durchaus kein Schwefelkalium bildet, mithin essigsaures Bleioxyd einen rein weifsen und keinen schwärzlichen Niederschlag giebt."

Einige Versuche, bei denen ich die angegebene Methode der Darstellung befolgte, gaben kein günstiges Resultat. Die Flüssigkeit wurde zwar sauer, aber nach Verlauf von 9 Tagen bei der angegebenen Temperatur gab das Filtrat einen starken Niederschlag mit Essigsäure und der bei dem Zusatz von Alkohol entstehende Niederschlag löste sich nicht wieder in Wasser.

Nach zahlreichen Versuchen fand ich es am besten, das Emulsin auf folgende Art darzustellen: Nachdem man die feinzerstofsenen süfsen Mandeln durch Auspressen von ihrem Oele befreit hat, macht man mit ihrem dreifachen Gewichte Wasser eine Emulsion, und zwar so, dafs man zwei Drittheile davon zur ersten und das übrige zu einer zweiten Operation braucht. Der Rückstand wird beide Male stark gepreſst und die Emulsion

in einem passenden, leicht bedeckten Gefäfse einer Temperatur von 20—25° C. ausgesetzt.

Zwölf Stunden ruhig stehen gelassen, trennt sie sich in zwei Theile. Ein rahmartiges Coagulum, das beinahe ein Fünftheil des Ganzen beträgt, steigt in die Höhe und ist von gelblich weifser Farbe, manchmal auch an der Oberfläche röthlich gefärbt. Die durchsichtige wässerige Flüssigkeit darunter ist hellgelb und giebt, nachdem sie zwei oder drei Tage gestanden hat, mit Essigsäure keinen Niederschlag mehr. Alkohol giebt einen Niederschlag, der sich bei Zusatz von Wasser ganz wieder auflöst.

Da ich den durch Essigsäure bewirkten Niederschlag zu prüfen wünschte, filtrirte ich alle Flüssigkeit von dem Coagulum ab, sobald sie sich davon getrennt hatte und setzte so lange Essigsäure zu, als ich noch eine Fällung bekam.

Aus der Lösung, die ich dann von diesem Niederschlag abfiltrirte, fällte ich das Emulsin mit Alkohol von 85 pC., wovon fast das doppelte Volum nöthig ist *). In der alkoholischen Lösung bleibt noch eine kleine Quantität ungefällt und es ist noch ein weiterer Zusatz von Alkohol erforderlich, um den ganzen Betrag zu erhalten.

Das auf diese Art dargestellte Emulsin mit Alkohol ausgewaschen und an der Luft getrocknet, ist eine durchscheinende, gummiartige, leicht zerbröckelnde Substanz, von dunkel- oder röthlichbrauner Farbe, ohne Geruch und ohne bestimmten Geschmack. Es löst sich schwer in Wasser, man mufs es zu diesem Zwecke erst lange damit stehen lassen oder in einem Mörser reiben und hinterläfst einen in Wasser gänzlich unlöslichen

*) Es scheint nicht nöthig, zu warten, bis die Flüssigkeit keine Fällung mit Essigsäure mehr giebt, oder überhaupt jenen Körper vorher durch die Säure zu entfernen, ehe man das Emulsin niederschlägt, aus Gründen, die weiter unten angegeben werden sollen.

Rückstand, der aufser phosphorsaurer Bittererde und etwas phosphorsaurem Kalk noch viel organische Substanz enthält. Dieser unlösliche Rückstand, wenn er auch mit destillirtem Wasser vollständig ausgewaschen ist, so dafs alle löslichen Theile entfernt sind, giebt mit Amygdalin doch noch die characteristische Reaction auf Emulsin. Das Verhältnifs der organischen und unorganischen Bestandtheile in demselben ist sehr wechselnd. Vier Versuche gaben folgende Resultate :

I.	Organische Substanz	56 pC.
	Asche, aus phosphors. Bittererde und phosphors. Kalk bestehend . . .	44 „
		100.
II.	Organische Substanz	69,45 pC.
	Asche	30,55 „
		100,00.
III.	Organische Substanz	59,48 pC.
	Asche	40,52 „
		100,00.
IV.	Organische Substanz	80,27 pC.
	Asche	19,73 „
		100,00.

Die Lösung opalisirt und besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, Amygdalin in Bittermandelöl und Blausäure zu zersetzen.

Wird das Emulsin im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, so hat es fast dasselbe Ansehen, wie es oben angegeben ist. Seine Farbe ist gewöhnlich nicht so dunkel, manchmal in's Braungelbe fallend und in andern Fällen in ein bräunliches Roth. Trocknet man es an der Luft, so zieht es mit grofser Begierde Feuchtigkeit an sich, während der Alkohol verdampft und wenn man es auf dem Filter läfst, so dringt es durch die Poren des Papiers, an welchem es trocken mit grofser Hartnäckigkeit festhängt.

Wenn man den frischen Emulsinniederschlag zuerst bis zur

Entfernung alles Löslichen mit starkem Alkohol auswäscht und hernach mit absolutem, bis jede Spur von Wasser weggenommen ist und wenn man denselben alsdann auf Glas im leeren Raume über Schwefelsäure trocknet, so ist das Ansehen des so erhaltenen Emulsins bei weitem verschieden von dem bisher beschriebenen. Es erscheint als schneeweifse, leichtbröckliche Masse, ganz undurchsichtig, ohne Glanz und ist viel löslicher, als das nach andern Methoden dargestellte.

Ich konnte nicht immer ein vollkommen weifses Präparat erhalten und fand zuletzt, dafs eine Bedingung für den guten Erfolg ist, es nur in kleinen Mengen darzustellen, nicht mehr als 6 oder 8 Grm. auf einmal, so dafs es so schnell als möglich trocknet. Es ist immer gut, das zum Trocknen bestimmte Präparat vorher durch Pressen zwischen ungeleimtem Papier so viel als möglich vom Alkohol zu befreien und es dann in Glas- oder Porzellangefäfsen in Lagen von nicht mehr als einer oder zwei Linien Dicke unter den Recipienten zu bringen. Ist es dicker, oder zu feucht, oder trocknet es aus andern Ursachen nicht schnell genug, so nimmt es eine mehr oder weniger gelbe oder röthliche Färbung an. Die Menge, die man nach dem Auspressen des Oels aus einem oder zwei Pfund Mandeln erhält, ist schon der Mühe des Bearbeitens werth. Ich erhielt aus einem Pfund etwa 6 Grm. Emulsin. Nimmt man gröfsere Quantitäten, so wird die zum Waschen und Filtriren nöthige Zeit unvermeidlich verlängert und man erhält ein mehr oder weniger gefärbtes Präparat. Trocknet man es über Schwefelsäure in einem mit Luft gefüllten Recipienten, so wird es durchsichtig, gummiartig und gefärbt, offenbar durch die Aufnahme von Wasser. Doch scheint es keine bestimmte Verbindung mit Wasser einzugehen, denn ein Theil dieser Modification, nachdem es gepulvert und bis zur Annahme eines constanten Gewichts über Schwefelsäure getrocknet worden war, erlitt, wenn man

ihn einer Temperatur von 100° C. aussetzte, keine weitere Gewichtsveränderung mehr.

Wird dunkel gefärbtes Emulsin wieder gelöst, durch Filtration von dem unlöslichen Theil geschieden und durch Alkohol wieder gefällt, und dann im leeren Raum getrocknet, so wird es weifs, auch wenn es nicht mit absolutem Alkohol behandelt wurde. Es ist übrigens gewöhnlich durchscheinend und besitzt von aufsen Glasglanz.

Die Gegenwart von fremden Bestandtheilen hindert die Reaction des Emulsins mit Amygdalin, und selbst Alkohol und Essigsäure verhindern dieselbe ganz und gar.

Die Eigenschaft, durch Alkohol gefällt zu werden, gehört nicht dem Emulsin selbst zu, sondern dieselbe beruht auf den phosphorsauren Salzen, welche es in Lösung erhält und an die es so fest gebunden ist, dafs es nicht möglich war, sie davon zu trennen, ohne das Emulsin selbst zu zerstören.

Emulsin hat eine entschieden saure Reaction. Wird es mit Alkohol ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit ganz neutral ist, so röthet das feuchte Emulsin Lackmuspapier stark. Getrocknetes und wieder gelöstes Emulsin ist ebenfalls sauer, und dieser sauren Beschaffenheit verdanken die phosphorsauren Salze ihre Gegenwart in der Mandelemulsion.

Eine Emulsion von Mandeln, die mit Kalkwasser neutralisirt und filtrirt wurde, gab deutlich die Reaction mit Amygdalin, aber das Filtrat wurde nicht durch Alkohol gefällt und es fand sich keine Spur von Phosphorsäure darin.

Ammoniak wirkt auf dieselbe Art. Die Flüssigkeit wird zwar trüb bei Zusatz von Alkohol, aber die Trübung läfst sich durch Filtration nicht wegbringen und erst nach einigen Tagen setzt sie sich als ein kaum bemerkbarer Niederschlag.

Ueberläfst man die neutralisirte Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so fängt sie nach wenigen Tagen an, sich mit einem unangenehmen Geruch zu zersetzen, sie

wird trüb und es entsteht ein Niederschlag, aber sie wird nicht mehr sauer.

Emulsin coagulirt nicht in der Hitze. Eine Lösung trübt sich bei 35—36° C., wird bei 45° ganz undurchsichtig und milchig und bei 85—90° fängt sie an, einen schneeweifsen körnigen Niederschlag zu bilden, dessen Bildung fortdauert, bis die Temperatur auf den Siedepunct gestiegen ist. Erhält man die Flüssigkeit einige Minuten kochend und filtrirt dann, so hat das Filtrat die merkwürdige Eigenschaft, jedesmal wenn man es bis zum Sieden erhitzt, ganz undurchsichtig zu werden und einen dicken flockigen Niederschlag abzuscheiden. Dieser löst sich jedoch beim Abkühlen vollkommen und die Flüssigkeit wird so klar und durchsichtig, wie vorher.

Der wiederholten Einwirkung der Hitze folgte dasselbe Resultat und der Niederschlag löste sich vollkommen wieder auf, nachdem er einigemal hervorgebracht worden war.

Der zuerst gebildete körnige Niederschlag beträgt zehn Procent des angewandten Emulsins. Er ist vollkommen weifs, läfst sich leicht in ein feines leichtes Pulver umwandeln und hinterläfst eine neutrale Asche, die bei einem Versuche 48,74 pC., bei einem andern 59,11 pC. betrug und aus phosphorsaurer Bittererde mit etwas phosphorsaurem Kalk besteht.

Die begleitende organische Substanz enthielt Stickstoff, aber es liefs sich bei der Behandlung mit kaustischem Kali und Bleisalz kein Schwefel darin entdecken.

Es ist klar, dafs dieses keine einfache Coagulation, sondern eine Zersetzung ist und dafs das Emulsin die Eigenschaft, in der Hitze zu coaguliren, die ihm bis jetzt zugeschrieben wurde, nicht besitzt.

Das Filtrat enthält zwei Zersetzungsproducte des Emulsins, von denen das eine, welches etwa ein Viertel der ursprünglich angewandten Menge beträgt, durch Alkohol nicht gefällt wird, während sich das andre, welches 30 pC. ausmacht, auf Zusatz von starkem Alkohol als ein weifser körniger Niederschlag

abscheidet. Wird dieser Niederschlag mit Alkohol und Aether ausgewaschen und getrocknet, so erscheint derselbe als eine weifse undurchsichtige Masse, ist zähe und schwer zu pulverisiren und enthält eine grofse, obgleich wechselnde Menge der schon erwähnten phosphorsauren Salze. Verschiedene Versuche ergaben einen Gehalt von 18 bis zu 35 pC. Nach den folgenden Analysen scheint sich diese Substanz von dem Emulsin wesentlich durch ihren Gehalt an Stickstoff zu unterscheiden, der zu dem Kohlenstoff in dem Verhältnifs wie 1 zu 12 steht.

I. 0,4875 Grm. Substanz, mit 81,15 pC. organ. Materie, also entsprechend 0,3956 Grm. reiner Subst. gaben mit chromsaurem Bleioxyd 0,6265 CO_2 und 0,2440 HO.

II. 0,4045 Grm., entsprechend 0,3282 Grm. reiner Substanz, gaben 0,519 CO_2 und 0,199 HO.

III. 0,423 Grm., mit 64,93 pC. organ. Materie, entsprechend 0,2747 Grm. reiner Subst., gaben 0,4285 CO_2 u. 0,1737 HO.

IV. 0,4183 Grm., entsprechend 0,2718 Grm. reiner Substanz, gaben mit Natronkalk 0,3755 Platinsalmiak.

V. 0,412 Grm., entsprechend 0,2675 Grm. reiner Substanz, gaben 0,3555 Platinsalmiak.

Die Berechnung ergiebt folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	
C	43,17	43,11	42,48	
H	6,85	6,73	7,02	
N	8,62	8,34	8,48	(Mittel)
O + S	41,36	41,82	42,02	
	100,00	100,00	100,00.	

Durch essigsaures Bleioxyd wird diese Substanz in zwei andere Körper zerlegt, einen schwefelhaltigen und einen schwefelfreien. Es wurde zu der Lösung des frischen, durch Alkohol erhaltenen Niederschlags in Wasser, die nur einen unbedeutenden Rückstand liefs, so lange essigsaures Bleioxyd gesetzt, als noch eine Fällung entstand. Diese wurde dann, in Wasser suspendirt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zersetzt und

der Ueberschufs an Schwefelwasserstoff durch gelindes Erhitzen wieder entfernt. Das Filtrat besafs eine stark saure Reaction, die theils von Phosphorsäure, theils von einem organischen Körper herrührte. Concentrirt bildete es eine syrupähnliche Masse, die durch Kali unter Ammoniakentwicklung zersetzt wurde und mit Bleisalz eine Reaction auf Schwefel gab.

Das Filtrat des durch essigsaures Bleioxyd erhaltenen Niederschlags bildete nach der Entfernung des Bleis und der überschüssigen Essigsäure bei dem Eindampfen, wie vorher, eine mit einer neutrale gummiähnliche, in Wasser sehr lösliche Masse und gab Lösung von kaustischem Kali eine Gallerte. Dieser Körper enthielt Stickstoff, aber keinen Schwefel.

Das ungekochte Emulsin wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd ganz aus seiner Lösung gefällt; das Filtrat giebt nicht die geringste Reaction mit Amygdalin, während der Bleiniederschlag, damit zusammengebracht, sehr vollkommen die Bildung von Bittermandelöl anzeigt.

In dieser Hinsicht stimmen meine Beobachtungen mit denen von Ortloff überein. Robiquet's Angabe, dafs Emulsin durch Jodtinctur roth gefärbt werde, haben meine Versuche nicht bestätigt; es giebt einen Niederschlag, der aber von gelblich brauner Farbe ist.

Den Schwefel findet man bei Behandlung des Emulsins mit Kali und Zusatz von Bleisalzen, auch beim Schmelzen mit Salpeter und Soda.

Setzt man eine Emulsinlösung bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aus, so fängt sie nach 4 oder 5 Tagen an sich mit Gasentwicklung zu zersetzen. Sie wird trüb, giebt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, aber nicht mit Essigsäure eine starke Fällung und behält noch eine Zeit lang die Eigenschaft, mit Amygdalin die bekannte Reaction zu geben.

Setzt man zu einer Emulsinlösung, die durch vorhergehende Neutralisation mit Kalkwasser von den phosphorsauren

Salzen befreit worden ist, neutrales essigsaures Bleioxyd, so erhält man einen dicken Niederschlag. Dieser wurde mit destillirtem Wasser ausgewaschen und alsdann, in Wasser suspendirt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach der Filtration und Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Erhitzen bekam man eine saure Flüssigkeit, die beim Verdampfen eine saure, gummiartige, unkrystallisirbare Masse hinterliefs. Dieser Körper enthält Stickstoff und ist unlöslich in Alkohol und Aether. Er bildet ferner unlösliche Salze mit Baryt und Silber und ein lösliches mit Bittererde.

Um von diesem sauren Körper eine zur Analyse hinreichende Menge zu erhalten und zugleich den bei der Auflösung des getrockneten Emulsins, durch die Verwandtschaft desselben zu den phosphorsauren Erden unvermeidlichen Verlust an Substanz zu umgehen, wandte ich frisch gefälltes Emulsin zur Lösung an. Allein ich bekam aus dieser Lösung mit Bleizucker keinen Niederschlag, während bei einer solchen von vorher getrocknetem Emulsin immer eine Fällung eintrat.

Die von dem Niederschlag mit Bleizucker abfiltrirte Flüssigkeit hinterläfst, nach der Entfernung des Schwefelwasserstoffs und der Essigsäure, beim Verdampfen eine gummiähnliche, stickstoffhaltige Masse.

Wurde der Alkohol, der zur Fällung des Emulsins gedient hatte, von der Flüssigkeit abdestillirt, so färbte sich diese allmählig und ward gegen das Ende der Operation ganz dunkel. Auf einem Wasserbad abgedampft gab es eine dicke, saure, syrupartige Masse.

Bei der Behandlung derselben mit Aether wurde dieser ebenfalls sehr sauer und hinterliefs bei der Destillation eine gelbe saure Flüssigkeit, die bei einer zweiten Behandlung fast rein erhalten wurde. Bei der Concentration und Neutralisation mit kohlensaurem Zinkoxyd entstanden deutliche vierseitige Pris-

men, die milchsaurem Zinkoxyd glichen, es waren aber nicht genug zur Analyse.

Vor der Behandlung der syrupartigen Masse mit Aether beobachtete ich Krystalle darin, die ich aber erst gehörig untersuchen konnte, als ich den Rückstand einer bedeutenderen Menge Flüssigkeit zu ihrer Darstellung abdampfte. Ich behandelte die Krystalle, die in Gruppen von vierseitigen Prismen auftraten, zuerst mit kaltem Wasser, in dem sie schwierig, und dann mit Alkohol, worin sie leichter löslich waren. Da sie durch zweimaliges Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle noch nicht rein genug zur Analyse wurden, verwandelte ich dieselben durch Behandlung mit Kalkmilch aus einem Bittererdesalz in ein Kalksalz und schied dadurch allen färbenden Stoff zugleich mit der Bittererde ab.

Den Ueberschufs von Kalk neutralisirte ich mit Schwefelsäure und entfernte den schwefelsauren Kalk durch Concentriren der Flüssigkeit und Versetzen mit Alkohol, worauf ich aus der alkoholischen Lösung eine Menge von weifsen, strahlenförmig gruppirten Krystallen erhielt.

Aus der Analyse des Kalksalzes ergab sich, dafs die Säure Milchsäure war und also die ursprünglichen Krystalle aus milchsaurer Bittererde bestanden.

I. 0,6252 Grm. Substanz gaben 0,7415 Grm. CO_2 und 0,269 Grm. HO.

II. 0,569 Grm., mit Schwefelsäure behandelt, gaben 0,345 Grm. Ca SO_4.

	berechnet	gefunden
C	33,03	32,34
H	4,59	4,78
O	36,69	37,93
CaO	25,69	24,95
	100,00	100,00,

welches der Formel : $C_6 H_5 O_5$, CaO entspricht.

Der vor der Fällung des Emulsins durch Alkohol mit Essigsäure erhaltene Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen uud dann mit Alkohol und Aether ausgekocht, um ihn von dem begleitenden Oel zu befreien. Hiernach stellte er sich dar als ein feines, leichtes, röthlich gefärbtes Pulver, welches, in Alkalien löslich, beim Erwärmen der Lösung sich unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Aus seiner alkalischen Lösung wird dieser Körper durch Alkohol nicht gefällt, ist ferner unlöslich in schwacher und theilweise löslich in concentrirter Essigsäure. Er enthält Stickstoff und Schwefel, brennt mit rauchender Flamme und hinterläfst eine unbedeutende Menge Asche von neutraler Reaction.

Mit starker Salzsäure löst er sich zu einer schön rothen Flüssigkeit, deren Farbe nach einem oder zwei Tagen in ein dunkles Purpur übergeht. In Schwefelsäure gelatinirt er und geht unter Entwicklung von schwefliger Säure aus Roth in Schwarz über.

I. 0,274 Grm. Substanz, mit 1,59 pC. Asche, entsprechend 0,2697 Grm. reiner Substanz, gaben 0,5045 Grm. CO_2 und 0,167 Grm. HO.

II. 0,5115 Grm., entsprechend 0,5034 Grm. reiner Substanz, gaben 1,266 Grm. Platinsalmiak.

III. 0,4125 Grm., entsprechend 0,4060 Grm. reiner Substanz, gaben 1,0830 Grm. Platinsalmiak.

IV. 1,4428 Grm., entsprechend 1,4199 Grm. reiner Substanz, gaben, mit Kali und Salpeter geschmolzen und dann mit Chlorbarium gefällt, 0,058 Grm. SO_4 Ba.

(Der Niederschlag, mit Salzsäure behandelt und nochmals geglüht und gewogen, gab dieses Resultat bei der zweiten Wägung.)

V. 2,156 Grm., entsprechend 2,126 Grm. reiner Substanz, gaben bei gleicher Behandlung 0,086 Grm. SO_4 Ba.

Aus diesen Versuchen ergeben sich die Zahlen :

	I.	II.
C	51,02	„
H	6,87	„
N	15,80	16,75
O	25,74	„
S	0,57	0,56
	100,000.	

Das Verhältnifs des Stickstoffs zum Kohlenstoff ist wie 1 zu 7½.

Der Gehalt dieses Körpers an Kohlenstoff und Wasserstoff ist sehr nahe dem des Mandel-Legumins von Hrn. Dumas, aber sein Procentgehalt an Stickstoff und sein Verhalten zu Essigsäure ist ganz verschieden von dem, welches dem genannten Körper zugeschrieben wird.

Eine Portion frisch gestofsener Mandeln wurde mit gewöhnlichem Alkohol bei einer mäfsigen Temperatur macerirt, das Filtrat in einem Wasserbad zur Trockne abgedampft und dann mit destillirtem Wasser behandelt. Dieses löste einen Theil davon auf, während ein anderer, hauptsächlich aus öliger Materie bestehend, zurückblieb. Die Lösung besafs einen süfsen Geschmack und ergab, bei Anwendung der Trommer'schen Kupferprobe, einen Gehalt von Traubenzucker, indem das Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur binnen vierundzwanzig Stunden reducirt wurde.

Um die während der Gährung sich bildende freie Säure zu untersuchen, wurde eine auf die oben angegebene Art dargestellte Emulsion einer Temperatur von etwa 30° einige Tage lang ausgesetzt. Es erfolgte die Abscheidung des Coagulums, welches durch Decantiren von der wässerigen Flüssigkeit getrennt wurde, und diese letztere wurde andauernd der Einwirkung der Luft und Wärme überlassen. Sie wurde jeden Tag saurer, bis sie zuletzt nach fünf oder sechs Tagen einen unangenehmen Geruch von sich zu geben anfing, trüb wurde und sich mit einer weifsen Haut überzog. Da die saure Reaction

von hier an ersichtlich schwächer zu werden begann, so wurde das Ganze der Destillation unterworfen. Es ging eine aromatische Flüssigkeit über, deren Geruch dem des Rosenwassers sehr ähnlich war und die einen geringen Gehalt von Alkohol besafs, aber von Essigsäure konnte selbst durch die empfindliche, von Bunsen empfohlene Probe mit Kali und arseniger Säure nicht die leiseste Spur entdeckt werden. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Baryt, von dem sich ein Theil löste, im Ueberschufs behandelt und dann wieder destillirt. Dieses letztere Destillat war neutral und geruchlos. Der Rückstand in der Retorte, durch Filtration von dem Ueberschufs an kohlensaurem Baryt getrennt, setzte bei der Concentration eine geringe Menge von Krystallen ab, welche sich, durch die Lupe betrachtet, als vierseitige Prismen darstellten. Zersetzte man ihre Lösung durch Schwefelsäure und erwärmte ein wenig, so bemerkte man den aromatischen Geruch abermals.

Der Rückstand von der ersten Destillation war sauer, jedoch war der Gehalt an Säure so gering, dafs ein Versuch der Analyse nutzlos gewesen seyn würde. Es ist indessen gewifs, dafs während der Gährung keine freie Essigsäure gebildet wurde und Versuche, dieselbe gebunden zu entdecken, blieben ebenfalls fruchtlos.

Das abgeschiedene Coagulum hat einen bedeutenden Gehalt an Oel, es ist ganz unlöslich in verdünnter Essigsäure, wird aber durch kaustische Alkalien unter Ammoniakentwicklung gelöst. Es ist unlöslich in kohlensauren Alkalien und wird bei der Behandlung mit mäfsig starken Lösungen derselben schon bei sehr geringer Hitze (30—40°) unter schwacher Ammoniakentwicklung zersetzt.

Da die alkalischen Lösungen dieser Substanz und des Niederschlags mit Essigsäure durch Alkohol nicht gefällt werden, so ist es nicht nöthig, diese Körper vor der Fällung des Emulsins aus der Flüssigkeit abzuscheiden.

Die Asche der syrupähnlichen Flüssigkeit, aus der sich die Krystalle von milchsaurer Bittererde absetzen, besitzt eine stark alkalische Reaction und einen bedeutenden Gehalt an Kali.

Die angeführten Thatsachen berechtigen zu dem Schlufs, dafs das Sauerwerden einer Emulsion von bitteren Mandeln sehr grofse Aehnlichkeit mit dem Sauerwerden gewöhnlicher Milch habe.

Die Gegenwart von Milchsäure in gebundenem Zustande in der sauren Flüssigkeit ist erwiesen und es kann keinem Zweifel unterliegen, dafs die freie, nicht flüchtige Säure die nämliche ist. Die Verwandlung des Zuckers in Milchsäure und die Vereinigung dieser Säure mit den Basen, welche die käsige Substanz in Lösung erhalten hatten, erklärt das Auftreten des Coagulums und das Ausbleiben eines Niederschlags mit Essigsäure, sobald sich eine hinreichende Menge Säure gebildet hatte, um alle käsige Substanz aus ihrer Verbindung mit den Alkalien auszuscheiden.

Ich komme nun zu der elementaren Zusammensetzung des Emulsins, dessen Analyse durch die grofse Menge der ihm anhängenden unorganischen Materie sehr erschwert wurde. Es erklärt dieses zugleich die grofse Verschiedenheit in den Resultaten, die übrigens constant genug sind, um zu zeigen, dafs der durch Alkohol gefällte Körper eine bestimmte Zusammensetzung hat.

Die vier ersten Bestimmungen sind mit vier verschiedenen bei 100° C. getrockneten Präparaten angestellt, deren Trocknung wegen der Beharrlichkeit, mit welcher das Emulsin die Feuchtigkeit festhält, mehrere Tage erforderte. Nro. 6 wurde bei 130° C. getrocknet. Für die Bestimmung Nro. 5 bereitete ich das Emulsin auf folgende Art. Die frische Mandelemulsion wurde zuerst tüchtig mit Aether unter einander gerührt, um das beigemischte Oel zu lösen und dann in einem dicht verschlossenen Gefäfse zwei oder drei Tage lang stehen gelassen, bis sich das Gemisch in zwei Theile geschieden hatte. Die obere

Schicht, eine dicke, undurchsichtige, etwas gelatinöse Masse, war die Lösung des Oels in Aether, von welcher die untere wässerige Flüssigkeit abfiltrirt und sogleich mit Alkohol niedergeschlagen wurde. Man wird sehen, dafs das auf diese Art dargestellte Emulsin in seiner Zusammensetzung nicht wesentlich von den übrigen Bereitungen abweicht.

I. 0,354 Grm. Substanz mit 23,78 pC. Asche, also entsprechend 0,2698 Grm. reiner Substanz, gaben mit chromsaurem Bleioxyd 0,435 Grm. CO_2 und 0,170 Grm. HO.

II. 0,565 Grm. Substanz mit 25,79 pC. Asche, entsprechend 0,3627 Grm. reiner Substanz, gaben mit $PbCrO_4$: 0,5825 Grm. CO_2 und 0,233 Grm. HO.

III. 0,499 Grm. Substanz mit 35,79 pC. Asche, entsprechend 0,320 Grm. reiner Substanz, gaben mit $PbCrO_4$: 0,5015 Grm. CO_2 und 0,2125 Grm. HO.

IV. 0,5475 Grm. Substanz mit 35,79 pC. Asche, entsprechend 0,3515 Grm. reiner Substanz, gaben mit $PbCrO_4$: 0,5415 Grm. CO_2 und 0,2335 Grm. HO.

V. 0,4575 Grm. Substanz mit 21,95 pC. Asche, entsprechend 0,357 Grm. reiner Substanz, gaben mit $PbCrO_4$: 0,5735 Grm. CO_2 und 0,2235 Grm. HO.

VI. 0,6455 Grm. Substanz mit 34,83 pC. Asche, entsprechend 0,4206 Grm. reiner Substanz, gaben mit $PbCrO_4$: 0,6655 Grm. CO_2 und 0,280 Grm. HO.

VII. 0,356 Grm. Substanz mit 23,78 pC. Asche, entsprechend 0,269 Grm. reiner Substanz, gaben, mit Natronkalk verbrannt : 0,492 Grm. Platinsalmiak.

VIII. 0,5203 Grm. Substanz mit 21,95 pC. Asche, entsprechend 0,406 Grm. reiner Substanz, gaben nach der Verbrennung mit Natronkalk und darauf folgendem Glühen des Platinsalmiaks, 0,3265 Grm. metallisches Platin.

IX. 1,2197 Grm. Substanz mit 25 pC. Asche, entsprechend 0,9147 Grm. reiner Substanz, gaben nach der Mischung

mit salpetersaurem Baryt und Oxydation mit rauchender Salpetersäure (Weidenbusch's Methode der Schwefelbestimmung, Annal. Bd. 61. St. 370), einen Betrag von 0,0935 Grm. $BaSO_4$, der nach dem Glühen und Behandeln mit verdünnter Salzsäure bei der zweiten Wägung 0,086 Grm. ergab, 0,0118 Grm. Schwefel entsprechend.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	43,59	43,74	42,75	42,09	43,08	43,15
H	6,96	7,33	7,37	7,34	6,81	7,39
N	11,64	11,40	11,52	11,52	11,52	11,52
S	1,25	37,53	38,36	39,05	38,59	37,94
O	36,56					
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Analysen führen zu folgendem Verhältnifs der Aequivalente : $C_9\ H_9\ NO_6$ und bei Berücksichtigung des Schwefelgehalts $10\ (C_9\ H_9\ NO_6) + S$. Die wahre Formel des Emulsins läfst sich indessen, wie diefs bei allen ähnlichen Körpern der Fall ist, noch nicht ermitteln. Nach obiger Formel berechnet sich die Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	43,20	43,06
Wasserstoff	7,20	7,20
Stickstoff	11,20	11,52
Sauerstoff, Schwefel	38,40	38,22
	100,00	100,00.

Emulsin verliert seine Fähigkeit, das Amygdalin in Bittermandelöl und Blausäure zu zerlegen, wenn man seine Lösung der Kochhitze aussetzt, aber es behält diese Eigenschaft unverändert bei, wenn es trocken auf 100° C. erhitzt wird, auch wenn diese Temperatur einige Stunden andauert.

Untersuchung des Steinkohlentheers;

von *Charles Blachford Mansfield.*

Mit dem Namen Steinkohlentheer bezeichnet man gewöhnlich die schwarze ölartige Substanz, welche bei der Destillation verschiedener bituminöser Kohlen in der Rothglühhitze, gelegentlich der Darstellung des Leuchtgases in den gewöhnlichen Gasfabriken gewonnen wird. Die bei der Destillation der Kohle in niederer Temperatur auftretenden Stoffe habe ich keiner Untersuchung unterworfen und in der That kennt man noch sehr wenig die bei wechselnder Temperatur der Retorten eintretenden Aenderungen, sowie auch die Beziehungen zwischen dem Character des Products und der Natur der zersetzten Kohle.

Es ist bekannt, dafs dieser Steinkohlentheer aus einer grofsen Anzahl öliger Bestandtheile besteht, von neutraler, saurer oder basischer Natur; die neutralen Stoffe bilden die überwiegende Masse, haben aber noch nicht die Aufmerksamkeit soviel auf sich gezogen, als sie verdienen. Es ist indessen bemerkenswerth, dafs von jeder dieser drei Klassen ein Repräsentant, eine Hauptrolle bei der Entwickelung der interessantesten Thatsachen der neueren Chemie gespielt hat; so haben Naphtalin, Anilin, Phenol wohl mit am meisten, durch ihre Substitutionsproducte und durch die Beziehungen, welche sie zu anderen Körpern zeigen, zu der Ausbreitung der Radicaltheorie beigetragen.

Unter den Säuren des Theers erwähne ich die Essigsäure, einige der Säuren aus der Cyanreihe und Schwefelwasserstoffsäure; doch gehören diese mehr zu dem wässerigen, als zu dem öligen Theil des Destillates. Von den öligen Säuren wissen wir nur wenig. Runge *) beschrieb deren drei, welche er Car-

*) Pogg. Ann. XXXI. 65, 513 und XXXII. 308, 328.

bolsäure, Rosolsäure und Brunolsäure nannte. Von beiden letzteren Säuren hat man seitdem nichts wieder gehört und ihre Existenz mufs als zweifelhaft betrachtet werden. Das Vorhandenseyn von Carbolsäure im Theer wurde indessen durch Laurent *) bestätigt, der sie analysirte und unter dem Namen Phenyloxydhydrat (Phenol, $C_{12} H_5 O, HO$) beschrieb. Es ist ferner wahrscheinlich, dafs Kreosot ebenfalls vorhanden ist, wenn nicht etwa die von Reichenbach aus Holztheer dargestellte und so genannte Substanz mit der vorhergehenden im reinen Zustande identisch ist.

Von basischen Körpern ist Ammoniak reichlich vorhanden und Runge gab ferner drei weitere an, nämlich Pyrrol, Kyanol (Anilin $C_{12} H_7 N$) und Leukol (Leukolin $C_{18} H_9 N$), welche beiden letzten durch A. W. Hofmann auf die Liste der wirklich existirenden chemischen Körper gesetzt wurden. Von Pyrrol ist nichts weiter bekannt, als dafs es, nach Runge's Angabe, eine gasförmige, in geringer Menge in dem Steinkohlentheer und dem thierischen Oele vorkommende Substanz ist. Nach der Beschreibung Runge's scheint die basische Eigenschaft, welche er ihm zuschreibt, ziemlich zweifelhaft. Indessen ist es wahr, dafs das rohe Oel, besonders die flüchtigeren Theile desselben, einem in Salzsäure getauchten Fichtenspan eine rothe Farbe mittheilen, was Runge als characteristische Reaction des Pyrrols anführt, sowie auch, dafs es nach dem Schütteln mit verdünnten Säuren diese Eigenschaft verliert. Neuerdings hat Anderson **) die mit Anilin isomere, merkwürdige Basis Picolin ($C_{12} H_7 N$) dargestellt und analysirt, deren eigenthümlicher Geruch in den flüchtigeren Theilen des Theeröls vorwaltet.

Von den neutralen Substanzen ist der Kohlenwasserstoff Naphtalin ($C_{20} H_8$) allgemein bekannt und dadurch bemerkens-

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. III. 196.

**) Diese Annalen Bd. LX. S. 86.

werth, dafs er in so grofsen Mengen in manchem Theer vorkommt, dafs er fast ein Viertel der ganzen Masse ausmacht, während in anderen Sorten so wenig davon vorhanden ist, dafs seine Darstellung daraus selbst eine ziemlich schwierige Sache *) ist. Paranaphtalin (C_{30} H_{12}?) ein anderer schöner fester Körper kommt gleichfalls reichlich vor, ist aber noch wenig bekannt; es wurde von Dumas entdeckt und von Laurent weiter untersucht, der ihm den Namen Anthracène gab. Diese Substanz ist vielleicht mit dem von Pelletier und Walter aus dem Harztheer erhaltenen Metanaphtalin identisch, dem sie sowohl in der Zusammensetzung, als in vielen Eigenschaften gleicht, obgleich die letzteren Chemiker geneigt waren, beide Körper für verschieden zu halten. Chrysen (C_{12} H_4?) und Pyren (C_{15} H_6?) sind andere feste Kohlenwasserstoffe, die Laurent im Steinkohlentheer annimmt, über deren wahre Natur indessen noch einiger Zweifel herrscht. Die drei letzten Substanzen finden sich in dem am wenigsten flüchtigen Theile des Theers und bilden wahrscheinlich die Hauptbestandtheile des Kohlenpechs, indem sie die Stelle vertreten, welche Paraffin in dem Holztheer einnimmt; sie lassen sich nur in einer über 300° C. liegenden Temperatur verflüchtigen.

Mit den flüssigen, neutralen Oelen des Steinkohlentheers, welche gewöhnlich etwa die halbe Masse des Theers ausmachen, sind wir nur wenig bekannt und die vorliegende Untersuchung soll ein Beitrag zur Ausfüllung dieser Lücke seyn. Sie wurde

---

*) Wahrscheinlich enthält der jetzige Steinkohlentheer aus den Gasfabriken in London mehr Naphtalin, als in früheren Zeiten. Diese interessante Substanz kann man sich in sehr grofser Menge aus manchen Theerfabriken verschaffen, in denen sie sich, mit Paranaphtalin vermengt, in körnigen krystallinischen Massen aus dem destillirten Oel abscheidet, von den Arbeitern Salze „salts“ genannt. In dem Theer von Schottland oder dem nördlichen England, wo Cannelkohle hauptsächlich angewandt wird, ist Naphtalin noch ein seltener Artikel.

auf Anregung des Herrn Dr. A. W. Hofmann begonnen und hauptsächlich in dem Laboratorium des „College of Chemistry“ in London unter seiner Leitung ausgeführt.

Die Bezeichnung Steinkohlen-Theeröl (Coal-naphta; oil of tar) wird in chemischen Werken, offenbar wegen der Unbekanntschaft mit der Natur und der Darstellungsweise desselben, gewöhnlich in unbestimmter Weise angewandt. Eine kurze Mittheilung der gewöhnlichen Behandlungsweise des Theers wird daher dazu beitragen, die folgenden Details übersichtlicher zu machen.

Steinkohlentheer *) ist eine schwarze, dicke, ölartige Substanz, schwerer als Wasser und darin unlöslich, doch hält der

*) Das spec. Gewicht des Steinkohlentheers schwankt zwischen 1,120 bis 1,150; die leichtesten Sorten enthalten am meisten flüssiges Oel. Er übertrifft die meisten übrigen Theerarten an Dichtigkeit. Der durch Destillation von Buchen- oder Eichenholz gewonnene Theer hat etwa 1,110 spec. Gewicht; der aus harzreichem Holz dargestellte ist gewöhnlich noch leichter, Stockholmer Theer etwa von 1,040 spec. Gewicht. Eine Sorte von Petroleum, welche kürzlich von Dr. Ure (Pharm. Journ. Vol .7. p. 485) beschrieben wurde und das aus der Erde in Derbyshire hervorkommt, ist noch viel leichter, indem es ein spec. Gewicht von nur 0,900 besitzt. Man hat häufig die Vermuthung aufgestellt, dafs in manchen Fällen Steinöl das Product der vulcanischer Hitze ausgesetzten Kohlenlager sey, und manche Chemiker haben die Identität des natürlichen Oels mit dem künstlich dargestellten behauptet. Das Erscheinen von Steinöl in einer Kohlengrube (in der Nähe von Alfreton) machte diese Frage sehr interessant. Ich verdanke der Güte des Dr. Ure eine Probe davon und fand, dafs der natürliche Theer hauptsächlich aus flüssigen Oelen, deren Siedepunct über 300° C. lag, bestand und welche kaum irgend eine feste Substanz und sehr wenig unter 200° siedendes Oel enthielten. Auch waren die physikalischen Eigenschaften, soweit sie sich durch eine oberflächliche Prüfung bestimmen liefsen, hinreichend von denen des Steinkohlentheeröls verschieden, um beide Substanzen als durchaus verschieden erscheinen zu lassen. Ihr Geruch ist ganz verschieden von dem des Theeröls oder von dem eines jeden Bestandtheils desselben, hat indessen mit dem, des aus bituminösem Schiefer gewonnenen Oels einige Aehnlichkeit.

Theer gewöhnlich eine beträchtliche Menge davon beigemengt. Die Destillation des Steinkohlentheers ist ein Gegenstand eines regelmäfsigen Fabrikbetriebes und geschieht gewöhnlich in grofsen eisernen Retorten, welche viele hundert Gallonen fassen können. Die zuerst übergehenden Stoffe sind Ammoniak und wahrscheinlich permanente Gase; bei steigender Temperatur geht Wasser, beladen mit verschiedenen Ammoniakverbindungen, über, begleitet von einem stinkenden gelben oder braunen Oel, das auf der Oberfläche des Wassers schwimmt. Dieses ölartige Destillat nimmt allmählig an Menge und Schwere zu, während das Wasser in geringer Menge auftritt; nach einiger Zeit destillirt ein Oel über, das im Wasser untersinkt, worauf gewöhnlich die Retorte gewechselt wird und das bis dahin übergegangene wird unter der Bezeichnung leichtes Oel „light oil" oder rohe Naphta „crude naphta" bei Seite gethan. Man erhält gewöhnlich aus dem Theer 5—10 pC. davon. Enthält der Theer viel Naphtalin, so wird ein grofser Theil des bei weiterer Destillation übergehenden schweren Oels beim Erkalten fest; häufig aber bemerkt man kein Zeichen von Festwerden, bis etwa 30 pC. des Theers übergegangen sind. Die Destillation beginnt bei diesem Zeitpunct immer abzunehmen und gewöhnlich läfst man die Operation hiermit aufhören. Der in der Retorte bleibende schwarze Rückstand, der zu einer harten, glasartigen Masse beim Erkalten gesteht, ist Pech „pitch" und wird zur Darstellung von Asphalt benutzt, oder man löst ihn in einem Theile des destillirten Oels auf und gewinnt so einen schwarzen, für Eisen häufig gebrauchten Firnifs. Das schwere Oel, das in der zweiten Periode der Destillation übergeht, wird „dead oil" genannt und wird in dem Folgenden als schweres Oel bezeichnet.

Soll die Destillation noch weiter fortgesetzt werden, so ist eine weit höhere Temperatur erforderlich und es wird daher nothwendig, das Pech in kleinere Retorten zu bringen. Das zunächst erhaltene Product ist nach dem Erkalten eine fettige

Substanz von Butterconsistenz, hauptsächlich Paranaphtalin; je weiter die Operation vorschreitet, um so mehr wird das Aussehen des Destillates harzartig und die Farbe gelblich. Wenn endlich die Hitze der Retorte sich der Rothgluth nähert, so verdichten sich die entweichenden Dämpfe in der Form eines glänzenden, orangefarbenen Pulvers, das geruchlos ist und zwischen den Fingern sich kneten läfst. Der nun in der Retorte bleibende Rückstand ist sehr schöner Coak, der mehr oder weniger porös, ausgezeichnet hart und schwer verbrennlich ist.

Das schwere Steinkohlen-Theeröl wird selten rectificirt, sondern gewöhnlich zur Darstellung von Lampenschwarz, zum Brennen in geringen Lampen, oder endlich zur Conservirung von Bauholz, das damit getränkt wird, verwendet. Seine antiseptischen Wirkungen sind auffallend und mögen theilweise den Kohlenwasserstoffen, woraus er hauptsächlich besteht, theils der Carbolsäure oder dem Kreosot zugeschrieben werden. Es enthält Anilin und Leukolin und wahrscheinlich andere weniger flüchtige Basen, die noch entdeckt werden müssen.

Das rohe leichte Theeröl wird entweder durch Erhitzen in Retorten oder durch Einleiten von Dampf rectificirt; in beiden Fällen bleibt ein Rückstand von schwerem Oel. Das rectificirte leichte Oel besitzt noch immer einen unangenehmen Geruch und nimmt beim Aufbewahren allmählig eine braune Farbe an. Man schreibt dieselbe gewöhnlich, und wahrscheinlich mit Recht, einer Oxydation zu. Das leichte Oel wird für den Handel ferner durch Behandlung mit einigen Substanzen gereinigt, welche den üblen Geruch desselben mehr oder weniger wegnehmen und zugleich die Umwandlung des Farbstoffes vollenden. Das gewöhnlich hierzu verwandte Mittel ist Vitriolöl, das durch Schütteln mit dem Destillate eine tiefrothe Farbe annimmt und die überstehende Flüssigkeit mehr oder weniger entfärbt. Nach abermaliger Destillation mufs das Oel beständig farblos, frei von Naphtalin und ohne widrigen Geruch seyn.

Gegenstand des ersten Theils der Untersuchung war das rohe leichte Theeröl, wie es in der Fabrik gewonnen wird. Die aus den verschiedensten Fabriken erhaltenen Proben zeigten im Allgemeinen dieselbe Zusammensetzung, mit Ausnahme des sehr wechselnden Naphtalingehalts. Diefs rohe Oel ist eine gelbe oder braune bewegliche Flüssigkeit von 0,900 bis 0,950 spec. Gewicht, ziemlich stark nach Ammoniak, Picolin und andern unangenehmen Substanzen riechend.

Gewöhnlich fängt es gegen 100° C. zu sieden an und die Temperatur steigt hierauf allmählig bis zu 200 oder 220. Die letzten Portionen gestehen, im Falle viel Naphtalin vorhanden ist, gewöhnlich beim Erkalten und der Rückstand in der Retorte ist eine braune, pechartige Substanz. Indessen ist dieser Rückstand von dem, bei der ersten Destillation bleibenden Pech, verschieden und besteht hauptsächlich aus Oxydationsproducten der flüchtigen Substanzen des Theeröls; erhitzt man daher stärker, so tritt Zersetzung ein und es destillirt ein rothes Oel über, das einen ganz anderen Geruch besitzt, als alle Substanzen des Theeröls, begleitet von neugebildetem Wasser und es erscheint wenig oder kein Paranaphtalin.

Untersuchung des leichten Theeröls. 2 Gallonen (9 Liter) des rohen Oels wurden mit einer Gallone einer erkalteten Mischung von 9 Wasser und 1 Schwefelsäure häufig bewegt. Nach der Trennung der beiden Flüssigkeiten wurde das Oel abgenommen und mit Wasser gewaschen. Es wurde hierauf in ähnlicher Weise mit einer verdünnten Potaschelösung behandelt und wieder gewaschen. Nach Wiederholung dieser Behandlung *)

*) Vor der Behandlung mit Säuren färbt das leichte Oel Tannenholz gelb, oder wenn dieses zuvor in Salzsäure getaucht war, purpurroth. Erstere Reaction gehört wahrscheinlich einem Anilinsalz, letztere vielleicht dem von Runge angegebenen Pyrrol an. Es greift zugleich die Haut an, welche Eigenschaft Reichenbach dem Kreosot zuschreibt (diese Ann. IV. 275) und welche das schwere Oel in

mit Säure und Alkali hatte das Oel viel von seinem üblen Geruch verloren.

Das so gereinigte Oel wurde in kleineren Mengen, etwa 1 Quart auf einmal, in Glasretorten mit eingetauchtem Thermometer destillirt. Das Sieden begann bei etwa 100° C., der Thermometer stieg fortwährend und als er bei 150° stand, waren etwa zwei Drittel der ganzen Menge übergegangen; der gröfsere Theil des Rückstandes ging unter 200° über und als das Quecksilber etwas über 200° stand, fing das Uebergehende an beim Erkalten fest zu werden und war nun schwerer als Wasser. Es wurde vorläufig nur das unter 200° Uebergehende untersucht. Es ist meistens farblos, oder wenigstens nahezu, die letzten Portionen erscheinen blafsgelb. Während der Destillation wurde die Vorlage regelmäfsig, nach dem Steigen des Siedepuncts um 5°, gewechselt. Jedes der erhaltenen Producte wurde für sich abermals destillirt und gleichfalls von 5 zu 5° die Vorlage gewechselt. Jede einzelne Portion fing hierbei weit früher zu sieden an, als die Temperatur, bei der sie aufgefangen war, liegt und zugleich stieg allmählig der Thermometer weit höher, als derselbe bei der Gewinnung dieses Destillates gestanden hatte.

Man erhielt demnach eine zweite Reihe von Destillaten, für je 5 von 90—200°, welche, von einander getrennt, aufbewahrt wurden, auf gleiche Weise liefs sich hieraus wieder, durch eine dritte Destillation, eine Reihe von Flüssigkeiten von verschiedenem Siedepunct, aus jedem einzelnen Product der vorhergehenden Destillationen gewinnen. Hiermit liefs aber das Sinken des ersten Siedepuncts nach und das Steigen des Thermometers betrug in jeder einzelnen Retorte weit weniger, so dafs die

---

höherem Grade besitzt, so dafs die Haut an den Händen, nach dem Zusammenbringen damit, trocken wird und sich abschält. Diese Eigenschaften besitzt das gereinigte Oel nicht mehr, ob es gleich wenig an Volum abgenommen hat.

Substanzen sich der Reinheit näherten, oder wenigstens eine weniger complexe Zusammensetzung erreicht war.

Bei der ersten Destillation war das Volumen der einzelnen Portionen fast gleich grofs, namentlich zwischen 100 und 170; bei den folgenden Destillationen destillirte indessen in einer bestimmten Temperatur mehr, als in anderen über.

Nach zehn Destillationen der ganzen Menge wurde so eine Reihe von Flüssigkeiten erhalten, deren Siedepuncte zwischen 60 und 190° lagen, die bei weitem gröfste Menge von Substanz wurde zwischen 60 und 70°, zwischen 80 und 85°, zwischen 110 und 115°, zwischen 140 und 145°, sowie zwischen 170 und 175° gewonnen, so dafs die Mengen der bei dieser Temperatur siedenden Flüssigkeiten häufig das Dreifache mancher anderen waren.

Mit der Destillation wurde immer aufgehört, sobald das Destillat in der Vorlage anfing fest zu werden, so dafs von den letzten Antheilen einer jeden Reihe eine gewisse Menge von Naphtalin entfernt wurde, bei jeder folgenden Rectification weniger, bis zuletzt alle unter 190° siedenden Flüssigkeiten davon frei waren.

In den ersten Destillationen nahm der Retorteninhalt bei fortgesetztem Kochen eine blafsbraune Farbe an, besonders bei dem zwischen 130—160° siedenden Antheil und der Farbstoff blieb als Rückstand in der Retorte. Die flüchtigeren Portionen hinterliefsen bei den letzten Destillationen keinen Rückstand. Die Producte waren sämmtlich farblos; die über 140° übergegangenen nahmen aber beim Aufbewahren in Glasgefäfsen eine schwache Färbung an und schieden eine braune Haut an dem Glase ab. Das spec. Gewicht dieser Flüssigkeiten war fast ganz dasselbe, nämlich zwischen 0,86 und 0,88; die flüchtigsten davon besafsen indessen das gröfste spec. Gewicht. Die in gröfserer Menge gewonnenen Producte besitzen sämmtlich eigenthümliche Gerüche, wodurch sie durch damit bekannte Personen leicht

unterschieden werden können, bei den dazwischen liegenden Portionen gehen dieselben allmählig in einander über; bei den flüchtigsten dieser Stoffe ist der Geruch stark und ätherisch, bei den weniger flüchtigen dagegen mehr aromatisch.

Ich habe, wie erwähnt, wenigstens fünf verschiedene Flüssigkeiten aus dem leichten Steinkohlen-Theeröl erhalten und es ist möglich, dafs andere noch mehrere dazu fügen werden.

Oel, dessen Siedepunct zwischen 60—70° liegt. Diese Flüssigkeit ist durch einen lauchartigen Geruch characterisirt, welcher dem des Schwefelkohlenstoffs etwas ähnlich, von dem aller anderen Substanzen des Theeröls dagegen vollkommen verschieden ist. Es scheint, dafs bei jeder Destillation ein Theil davon nicht condensirt wurde und entwich. Das leichte Oel enthält nur so wenig davon, dafs von den zwei Gallonen des rohen Materials nur 1 Unze dieser Flüssigkeit erhalten wurde, weshalb die Untersuchung derselben verschoben wurde. Ich erwähne indessen, dafs der gröfsere Theil derselben eine Verbindung mit Schwefelsäurehydrat eingeht, aus welcher Wasser eine feste Substanz von aromatischem Geruch abscheidet.

Oel, dessen Siedepunct zwischen 80—85° liegt. Faraday hat schon vor langer Zeit in dem Steinkohlentheer die Gegenwart von „Doppelt-Kohlenwasserstoff", den er in der Flüssigkeit aus Oelgas aufgefunden hatte, vermuthet, doch war seine Nachforschung erfolglos. Nachdem indessen Mitscherlich dasselbe Oel aus Benzoësäure dargestellt hatte, woher es seinen Namen erhielt (Benzol) und die wahre Zusammensetzung desselben ($C_{12} H_6$) hierdurch festgestellt war, so gelang es A. W. Hofmann *), die Existenz des Benzols in dem Steinkohlen-Theeröl durch Reactionen nachzuweisen.

Da der Siedepunct des Benzols zu 85°,5 angegeben wird

*) Diese Annalen Bd. LV. S. 200.

und es bei 0° fest wird, so war es klar, dafs man unter den flüchtigeren Producten nach ihm suchen mufste.

Die Menge des zwischen 80 und 90° siedenden Products betrug etwa eine Pinte. Es war klar, farblos, von starkem spirituösem Geruch, in welchem der des Benzols bei feinem Geruchsinn unterschieden werden konnte. Eine kleine Menge des bei 85—90°, bei der fünften Destillation aufgefangenen Products, wurde auf — 5° erkältet und war hierbei schnell fest und krystallinisch. Das zwischen 80 und 85° aufgefangene Oel verhielt sich ähnlich, während sowohl die über als unter jenen Siedepuncten aufgefangenen Producte kein Zeichen von Festwerden gaben. In einer Kältemischung von — 20° Temperatur wurde die zwischen 75—80° übergegangene Portion zum Theil zu einer krystallinischen Masse, die bei 80—90° aufgefangene wurde fast ganz fest, während die bei 90—95° und bei höheren Temperaturen erhaltenen Portionen keine Veränderung zeigten.

Es schien wahrscheinlich, dafs sich durch Filtration und Auspressen das festgewordene Benzol von dem flüssigen Theil trennen lassen würde. Ein sehr einfacher Apparat — nach Art von Beart's Kaffeemaschine — führte hierbei zum Ziele. In ein hohles cylindrisches Gefäfs pafst ein durchbohrter Kolben genau ein, woran ein Stück von starkem Tuch in der Art befestigt ist, dafs beim Aufziehen des Kolbens die Flüssigkeit, in Folge des atmosphärischen Druckes, durch das Tuch unterhalb des Kolbens durchgepreſst wird. Die Temperatur des Filtrirapparates wurde durch eine Kältemischung bei — 10 bis — 12° erhalten und die Masse möglichst darin zusammengedrückt, damit die Luft keinen Durchgang durch dieselbe hat. Beim Aufziehen des Kolbens bleibt eine dem Schnee an Weifse und Gefüge ähnliche Masse auf dem Filter zurück, durch welches das flüssige Oel gepreſst wurde. Man bringt dieselbe auf einen Trichter, taucht die Kugel eines Thermometers hinein und läfst die Temperatur allmählig steigen, wobei das Geschmolzene abfliefst. Anfangs

findet das Schmelzen rasch statt, langsamer, wenn die Temperatur sich dem Nullpunct nähert, der überschritten wird, bevor das Ganze schmilzt. Man wechselt von Zeit zu Zeit das Gefäfs zum Auffangen, erkaltet jede Portion wieder für sich und behandelt sie in ähnlicher Weise weiter, wodurch neue Portionen erhalten werden, die bei 0° noch fest sind. Gewöhnlich steigt der Thermometer auf 4 oder 5°, bevor die ganze Masse schmilzt. Der zuletzt schmelzende Antheil ist eine etwas über 0° festwerdende Flüssigkeit, die in Glasgefäfsen mit Platindraht bei 80° siedet und ohne Rückstand überdestillirt. Die Analyse, welche Hr. Nicholson ausführte, ist ein fernerer Beweis der Identität derselben mit Benzol.

0,2028 Grm., mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,6840 Grm. Kohlensäure und 0,1405 Grm. Wasser.

	berechnet	gefunden
C_{12}	92,3	91,98
H_6	7,7	7,69
	100,0	

Bei den folgenden Rectificationen der Oele, welche bei der fünften Rectification etwas über 90° siedeten, wurde nach obigem Verfahren ein weiterer Antheil von krystallisirbarer Flüssigkeit erhalten, so dafs die zwei Gallonen leichtes Theeröl etwa eine Pinte fast reines Benzol lieferten.

Die so dargestellte Flüssigkeit krystallisirt zwar leicht bei 0°, läfst sich indessen ohne Veränderung in einem glatten Glasgefäfs auf eine bedeutend niedere Temperatur erkalten, wenn man sie ganz ruhig läfst; bewegt man sie nun hierauf, oder besonders, wenn man sie in ein anderes Gefäfs giefst, wird sie augenblicklich fest. Bei schnellem Festwerden hat sie das Aussehen von krystallinischem weifsem Wachs oder von Camphor; auch entzündet sie sich, wie dieser, sogleich an einer Flamme und brennt, ohne sogleich zu schmelzen. Beim langsamen Abkühlen krystallisirt sie in prächtigen gekreuzten Blättchen, von

vollkommener Durchsichtigkeit, die zu farrnkrautähnlichen Massen sich vereinigen, mit zahlreichen, im rechten Winkel auf die ursprüngliche Axe stehenden Aesten. Zahlreiche Versuche haben gezeigt, dafs es bei gewöhnlichem Druck etwas über 80°, aber nicht über 81° siedet. Eine von Dr. Hofmann aus Benzoësäure bereitete Probe von Benzol, zeigte in Glasgefäfsen mit Metalldraht denselben Siedepunct, während sowohl Mitscherlich als Faraday denselben zu 85°,5 angeben *).

Ein Versuch ergab die Dampfdichte dieser Flüssigkeit gleich 2,823; Mitscherlich fand die des Benzols zu 2,770; die Rechnung giebt 2,737.

Der Geruch ist identisch mit dem des aus Benzoësäure dargestellten Benzols. Es ist äufserst leicht entzündlich und der aus der Flüssigkeit aufsteigende Dampf fängt an einer in die Nähe der Flüssigkeit gehaltenen Flamme schnell Feuer; bei dem Verbrennen scheidet sich eine enorme Menge von Kohle ab. Ein durch die Flüssigkeit geleiteter Strom von Wasserstoffgas brennt mit intensiv weifser Flamme; Sauerstoff bildet mit dem Dampf bei gewöhnlicher Temperatur ein äufserst explosives Gasgemenge.

Das specifische Gewicht der Flüssigkeit beträgt 0,85. Sie ist äufserst beweglich und die Blasen, die sich beim Schütteln bilden, verschwinden, bevor die Flüssigkeit ruhig geworden ist; hierdurch unterscheidet sich dieselbe leicht von den Kohlenwasserstoffen von höherem Siedepunct, welche um so mehr, je weniger sie flüchtig sind, die Blasen zurückhalten. Auch übertreffen sie das Benzol an Stärke der Lichtbrechung, obwohl das Benzol dieselbe in ziemlich hohem Grade zeigt. Benzol löst

*) Seitdem diese Versuche angestellt wurden, hat Kopp in einer sehr sorgfältigen Untersuchung, welche zum Theil die Feststellung der Siedepuncte einiger Körper zum Zweck hatte, nachgewiesen, dafs der Siedepunct des Benzols bei einem Druck von 760 MM. Bar. bei 80°,4 liegt.

manche Substanzen mit grofser Leichtigkeit und in grofser Menge auf; so z. B. manche Harze, Mastix, Camphor, Wachs, fette und ätherische Oele, Kautschuk und Gutta Percha. Seine grofse Flüchtigkeit giebt der Lösung der beiden letzten Substanzen die gute Eigenschaft, schnell und vollkommen zu trocknen, so dafs beim Ausbreiten der Lösung auf ein Glas oder überhaupt eine polirte Oberfläche, eine Haut von Gummi zurückbleibt, welche sich leicht als dünne Membrane, von beliebiger Dicke, ablösen läfst und die alle Eigenschaften des ursprünglichen Materials besitzt. Streicht man dieselben Lösungen auf die Haut, so entsteht ein Ueberzug, der bei Wunden oder Verbrennungen sich sehr nützlich gezeigt hat und sich wohl bei manchen Hautkrankheiten sehr wohlthätig erweisen wird.

Es löst ferner Gummigutt in geringer Menge auf, Schellack noch weniger; indessen läfst es sich mit einer gesättigten Lösung von Schellack in Holzgeist oder Alkohol zu gleichen Volumen vermengen; diese Eigenschaft kann für Firnifsfabrikanten nützlich seyn.

Copal und Anime werden nur wenig von dieser Flüssigkeit angegriffen, doch löst ihr Dampf während des Verdichtens beide Harze reichlich auf. Benzol löst ferner Chinin auf und läfst es beim Verdampfen in Krystallen zurück; der sich condensirende Dampf löst, besonders nicht ganz frisch gefälltes Chinin, reichlicher als die kochende Flüssigkeit auf. Auch Strychnin und Morphin werden, obgleich in geringer Menge, aufgelöst. Es löst Jod, Phosphor und Schwefel auf, letzteren beim Kochen in grofser Menge, woraus indessen beim Erkalten der gröfste Theil krystallisirt.

Die Leichtigkeit, mit welcher der Dampf des Benzols von atmosphärischer Luft aufgenommen und bei gewöhnlicher Temperatur zurückbehalten wird, wurde mit grofsem Erfolg zu einem Beleuchtungsapparat benutzt, indem ein Luftstrom durch ein Gefäfs mit dem flüchtigen Kohlenwasserstoff, mittelst Röhren zu

dem Brenner geleitet wurde, woraus es nach dem Anzünden wie Leuchtgas, mit ausgezeichnetem Glanze und grofser Weifse verbrannte. Eine Mischung von Benzol mit Alkohol oder Holzgeist (1 Vol. Benzol und 2 Vol. Weingeist von 0,840 spec. Gew.) bietet ein ausgezeichnetes Material für tragbare Gaslampen dar und läfst sich mit Vortheil an der Stelle der gewöhnlichen Mischungen von Weingeist und Terpentinöl benutzen, vor denen es noch den Vortheil hat, dafs man einen weit mehr Wasser enthaltenden Weingeist benutzen kann.

Dafs das Einathmen der Dämpfe von Benzol eine Gefühllosigkeit für Schmerzen bewirkt, ist bekannt; in den bis jetzt bekannten Fällen erzeugte das aus Benzoësäure dargestellte Benzol gewisse Erscheinungen von Aufregung *). Dr. Snow, welcher kürzlich die Wirkungen des aus Theer dargestellten Benzols auf Mäuse untersuchte, giebt an, dafs es Gefühllosigkeit hervorbringt, begleitet von convulsivem Zittern.

Die vielen Aussichten, durch welche das Benzol nützlich zu werden verspricht, unterstützen die Meinung, dafs es später einen besonderen Gegenstand der Fabrikation und des Handels bilden wird. Es läfst sich in jeder beliebigen Menge aus Steinkohlentheer oder leichtem Theeröl gewinnen und im Falle nicht absolute Reinheit erforderlich ist, mit sehr geringen Kosten und ohne grofse Mühe. Die Mittheilung folgender Methode hierzu wird nicht ohne Interesse seyn.

Da der Siedepunct des Benzols mit dem des Alkohols von 0,825 (80° C.) übereinkommt, so ist klar, dafs alle in den Branntweinbrennereien angewandten Destillationsverfahren sich auch zur Trennung des Benzols von den weniger flüchtigen Oelen benutzen lassen. Durch die folgende Methode läfst sich fast die ganze Menge dieses Kohlenwasserstoffs bei geringem Zeitaufwand gewinnen.

---

*) Dr. Snow, im Lancet 1848, und Simson, pharmac. Journ. Mai 1848.

Das leichte Steinkohlenöl (am besten das zuerst bei der Theerdestillation übergangene) wird in eine Metallretorte gebracht, über welcher sich ein offenes, mit Wasser gefülltes Gefäfs befindet, das einen Wärmer oder eine Kammer enthält, in welche der Dampf unmittelbar eingeleitet wird, und zwar in der Art, dafs die weniger flüchtigen, sich condensirenden Flüssigkeiten in die Retorte zurückfliefsen, während die leichter als Wasser flüchtigen Körper in Dampfform in einen anderen Condensator übergehen, der so kalt wie möglich gehalten wird. Das die erste Vorlage umgebende Wasser wird allmählig wärmer werden und zuletzt sieden und sobald dieses stattfindet (oder wenn bei irgend einer Periode durch Zusatz von kaltem Wasser das Wasser abgekühlt wird), so wird die Destillation aufhören, indem in der Retorte keine Flüssigkeit mehr ist, deren Dampf bei der Temperatur des Helmes, die niemals 100° übersteigen kann, nicht condensirt würde. Das Destillat wird zum zweiten Male in einem solchen Apparate rectificirt, wobei nun die Temperatur des ersten Condensators bei oder etwas unter 80° erhalten wird, und wobei der Theil zurückbehalten wird, welcher übergeht, bevor die Temperatur der Retorte 90° überstiegen hat; es wird hierdurch ein sehr flüchtiges Oel erhalten, das beim Erkalten auf — 20° ganz oder wenigstens zur Hälfte fest wird.

Dieses Product müfste mit etwa $^1/_4$ seines Volums Vitriolöl bewegt werden, oder besser noch mit etwa $^1/_{10}$ starker Salpetersäure und nach Entfernung derselben mit Vitriolöl wie oben. Man müfste es hierauf von der Säure trennen und destilliren, wobei wieder die unter 90° übergehende Flüssigkeit zurückbehalten wird. Das Destillat mufs hierauf, mit Vitriolöl geprüft, vollkommen farblos bleiben und die Säure darf hierbei keine dunklere Farbe als strohgelb annehmen; sollte die Farbe dunkler seyn, so mufs der Procefs wiederholt werden. Das Oel wird

hierauf mit Wasser und zuletzt mit einer alkalischen Lösung gut gewaschen.

Zur weiteren Reinigung benutzt man am besten das Gefrieren desselben. Man kann es einer Temperatur von — 20° aussetzen (welche man leicht durch eine Mischung von Eis und Salz erhält), den festen Theil abfiltriren und auspressen, worauf derselbe nach der Behandlung mit Chlorcalcium zur Anwendung geeignet ist.

Die Behandlung mit Schwefelsäure geschieht in der Absicht, um alle vorhandenen basischen Substanzen zu entfernen, den braunen Farbstoff zu oxydiren und diejenigen neutralen Oele zu entfernen, welche sich mit Schwefelsäure verbinden. Unter diesen letzteren wird die Substanz von lauchartigem Geruch, welche flüchtiger als Benzol ist, weggenommen, während das Benzol der Einwirkung dieser Säure selbst beim Kochen widersteht. Die Salpetersäure unterstützt die Entfernung der oxydirbaren Substanzen und macht, durch Bildung von Nitrobenzol, zugleich den Geruch angenehmer.

Es wurde im Vorhergehenden erwähnt, dafs aus dem leichten Theeröl noch andere Oele von bestimmtem Siedepunct erhalten wurden. Dieselben wurden noch nicht mit der Genauigkeit untersucht, welche sie verlangen, doch wird eine Fortsetzung der Versuche beabsichtigt. Drei davon sind als bestimmte Verbindungen characterisirt, so dafs sie einstweilen vorläufig beschrieben werden mögen.

Oel, dessen Siedepunct zwischen 100 und 115° liegt. Schon sehr frühe wurde ein grofser Reichthum an Destillat in diesem Puncte der Destillation beobachtet. Bei den späteren Destillationen schien der Siedepunct immer mehr sich gegen 113° zu neigen: eine beträchtliche Portion ging bei dieser Temperatur über. Die Substanz wurde noch nicht in so vollkommen reinem Zustande erhalten, dafs eine Analyse erforderlich schien:

in der That wurde ihr noch nicht besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Die basische Substanz indessen, welche man durch Einwirkung reducirender Mittel aus ihrer Nitro-Verbindung erhält, scheint fast nur aus gut krystallisirtem Toluidin zu bestehen, so dafs kein Zweifel bleibt, dafs Toluol (C_{14} H_8) einen der Hauptbestandtheile des leichten Steinkohlen-Theeröls ausmacht.

Der Siedepunct des Benzoëns (Toluol), welches Deville durch Destillation des harzartigen Theils des Tolubalsams erhielt, wurde von demselben zu 108 angegeben; Noad fand den, des aus Toluylsäure bereiteten Toluols zwischen 109 und 110°.

Oel, dessen Siedepunct zwischen 140 und 145° liegt. Die gröfste Menge des Destillates von höherem Siedepunct geht zwischen 143 und 145° über. Dieses Oel zeigt alle Eigenschaften des Cumols (C_{18}, H_{12}). Der Siedepunct des aus Cuminsäure, durch Destillation mit Kalk, bereiteten Cumols wurde zuerst von Gerhardt und Cahours zu 144° angegeben, neuerdings hat Abel denselben zu 145° festgestellt.

Oel, dessen Siedepunct bei 170—175° liegt. Der nächste hervorstechende Siedepunct liegt zwischen 170—172° und die hierbei übergehende Flüssigkeit zeigt im Geruch und anderen Eigenschaften grofse Aehnlichkeit mit Cymol (C_{20} H_{14}), dessen Siedepunct von Noad zu 171°,5 beobachtet wurde. Obgleich dieses Oel durch sein spec. Gewicht (0,857) zu dem leichten Theeröl gerechnet werden mufs, so findet es sich darin doch nur in geringer Menge, während das schwere Steinkohlentheeröl es reichlich enthält. Ich beabsichtige dasselbe daraus zu weiterer Untersuchung darzustellen.

Wenn die drei letzten Kohlenwasserstoffe in der That Toluol, Cumol und Cymol sind, so ist es interessant zu bemerken, dafs das Theeröl die vier einzigen bis jetzt bekannten Glieder der Reihe $C_6 + n\,(C_2\,H_2)$ unter seinen Bestandtheilen enthält. Auch scheint es hiernach nicht unwahrscheinlich, dafs die in jener

war, nach dem Abgiefsen, Abdestilliren des Aethers und Verdünnen mit Wasser, eine trübe, saure Flüssigkeit, die filtrirt und mit Barytwasser gesättigt wurde. Wie Zeise angegeben, bildete sich hierbei ein flockiger Niederschlag und es blieb ein Barytsalz gelöst, das mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, sich bald schwärzenden Niederschlag und mit salpetersaurem Bleioxyd einen weifsen, in Essigsäure löslichen Niederschlag erzeugt, und im leeren Raum über Schwefelsäure eingedampft, eine krystallinische Masse zurückliefs, die sich als Phosphor und organische Substanz enthaltend erwies. Diefs ist demnach der phosphätsaure Baryt von Zeise.

Die Menge des so erhaltenen Barytsalzes ist äufserst gering, läfst sich indessen etwas vermehren, wenn man den Phosphor mit Aether in der Wärme digerirt. Fällt man die mit Baryt neutralisirte Flüssigkeit mit salpetersaurem Bleioxyd, so hinterläfst die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit beim Eindampfen einen Rückstand, der Phosphor und organische Substanz enthält. Es geht hieraus hervor, dafs der sogenannte phosphätsaure Baryt zwei Säuren enthält, die sich durch die Löslichkeit und Unlöslichkeit ihres Bleisalzes unterscheiden. Der Niederschlag gab in wenig übereinstimmenden Analysen bis 4 pC. Kohlenstoff, bis 1 pC. Wasserstoff auf wenigstens 95 pC. phosphorsaures Bleioxyd.

Die geringen Mengen der hierbei erhaltenen Säuren und die Unveränderlichkeit des Aethers führten zu der Vermuthung, dafs nicht der Phosphor eine Einwirkung auf Aether ausübe, sondern vielmehr die erhaltenen Producte den Oxydationsstufen desselben zugeschrieben werden müfsten. Indem nun alle Operationen in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen wurden, konnten nur Spuren von Säure erhalten werden, welche unzweifelhaft auf Rechnung einer nicht ganz vermiedenen Oxydation des Phosphors fallen und wodurch obige Vermuthung zur Gewifsheit wird.

Verhalten der wasserhaltigen Phosphorsäure zu Aether und Alkohol.

Lassaigne hat zuerst durch Einwirkung wasserhaltiger Phosphorsäure auf Alkohol die Aetherphosphorsäure dargestellt, deren Formel von Liebig durch die Analyse des Barytsalzes festgestellt wurde.

Da der Aether in freiem Zustande so geringe Neigung zeigt, sich mit Säuren zu verbinden, so schien es mir nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob es möglich sey, durch directe Einwirkung der Phosphorsäure auf denselben eine Verbindung beider Körper zu erhalten.

Wird wasserhaltige Phosphorsäure von Syrupsconsistenz mit rectificirtem Aether geschüttelt, so geht unter Wärmeentwickelung eine Vermischung vor sich, in Folge deren die Phosphorsäure ihr beinahe dreifaches Volum, aber nicht mehr, Aether aufnimmt. Wird hierbei nicht sorgfältig abgekühlt, so schwärzt sich die Säure. Beim Vermischen mit Wasser schied sich ein Theil Aether ab, während das Wasser sich nicht merklich erwärmte. Von dieser Lösung wurde nun ein Theil mit kohlensaurem Bleioxyd, ein anderer mit kohlensaurem Baryt und Barythydrat gesättigt; ersterer gab kein leichtlösliches, dagegen neben phosphorsaurem Bleioxyd ein sehr schwerlösliches, krystallschuppiges Bleisalz, das, auf Platinblech erhitzt, unter Ausstofsung schwacher Alkoholdämpfe, grau wurde. Der letztere Theil gab ein in Wasser lösliches Barytsalz, das die Form und die Reactionen des ätherphosphorsauren Baryts besafs. Dasselbe wurde in Bleisalz verwandelt und ergab bei der Analyse die Zusammensetzung des ätherphosphorsauren Bleioxyds.

Verhalten der wasserfreien Phosphorsäure zu Aether und Alkohol.

Wird wasserfreie Phosphorsäure in rectificirten Aether eingetragen, so beobachtet man ein bedeutendes Zischen und eine

Erwärmung, die den Aether selbst bei äufserer Abkühlung zum schwachen Kochen bringt, während die Phosphorsäure Klumpen bildet, die erst nach längerem Liegen im Aether zu einem Syrup zerfliefsen. Zum Behufe einer minder heftigen Einwirkung wurde die Phosphorsäure unter einer die Feuchtigkeit der Luft abhaltenden Glocke über entwässertem Aether aufgestellt, so dafs nur die Dämpfe desselben nach und nach absorbirt wurden. Die Phosphorsäure nahm hierbei das Ansehen einer gelben, nur selten bei erhöhter Lufttemperatur bräunlichen zähen Masse an, die erwärmt Aether entwickelte. Erst nach 8—14 Tagen zerfloſs diese Masse unter Aufnahme von mehr Aether zu einem Syrup, der nicht mit Aether, wohl aber mit Alkohol mischbar war. Nach einem Versuch nahm die Phosphorsäure hierbei ihr gleiches Gewicht Aether auf. Der erhaltene Syrup wurde in Wasser gegossen, wobei sich trotz der äufseren Abkühlung etwas, wenn auch wenig Aether abschied und die Lösung mit kohlensaurem Baryt oder Barytwasser gesättigt. Es schied sich hierbei ein bedeutender Niederschlag unlöslicher und schwerlöslicher Barytverbindungen ab; von der Lösung wurde ein Theil im leeren Raum über Schwefelsäure, ein anderer im Wasserbade bei etwa 40°, ein dritter im Wasserbade eingedampft. In allen Fällen wurde eine krystallinische Masse erhalten, die für sich und mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, einen Gehalt an organischer Substanz zeigte und sich je nach der höheren oder niederen Temperatur, bei der sie abgedampft worden, mit Hinterlassung eines gröfseren oder geringeren Rückstandes im Wasser löste. Diese Lösung gab mit salpetersaurem Silberoxyd eine geringe Trübung, mit salpetersaurem Bleioxyd eine ähnliche, die durch Zusatz von Essigsäure verschwand, die indessen beide unwesentlich waren, im Verhältnifs zum Barytgehalt der Lösung. Es war hierdurch die Bildung einer Säure gewifs, die sich durch die Löslichkeit ihres Silber- und Bleisalzes von der Aetherphosphorsäure unterschied.

Um die neue Säure rein zu erhalten, wurden neue Quantitäten der über Aether zerflossenen Phosphorsäure mit Bleiweifs gesättigt, von dem unlöslichen Bleiniederschlag abfiltrirt und zum Theil im Wasserbade, zum Theil im Sandbade eingedampft. In beiden Fällen schied sich ein schwerlösliches Bleisalz in Form perlmutterglänzender Blättchen ab; in letzterem Falle wurde die Lösung stärker sauer und zersetzte von Neuem kohlensaures Bleioxyd unter Abscheidung eines unlöslichen Niederschlags. Bei weiterer Concentration schied die Lösung Krystallgruppen in der Form des Theïns aus, die durch Umkrystallisiren bei möglichst geringer Erwärmung gereinigt wurden. Für sich erhitzt schmolzen diese Krystalle, zersetzten sich unter Ausstofsung eines höchst angenehmen, ätherischen Geruchs und hinterliefsen eine weifse Masse, die vor dem Löthrohr die Reaction des phosphorsauren Bleioxyds zeigte. Die wässerige Lösung gab weder mit Silber-, noch mit Kalksalzen Niederschläge.

Bei verschiedenen Bereitungen wurde immer dasselbe Salz, wenn gleich in wechselnder Menge, erhalten. Vermeidung einer jeden Temperaturerhöhung und vollständiges Zerfliefsen der Phosphorsäure stellten sich als wesentliche Bedingung für reichliche Bildung heraus. Im günstigsten Falle war das Verhältnifs der angewandten Phosphorsäure zum erhaltenen Bleisalz wie 6 : 1, in einem der ungünstigsten wie 20 : 1.

Zu absolutem Alkohol zeigte die wasserfreie Phosphorsäure ein ganz ähnliches Verhalten. In Alkoholdämpfen zerflofs sie nur noch schneller, wie über Aether. Die Bereitung des Bleisalzes ist hierbei etwas ergiebiger, im günstigsten Falle war obiges Verhältnifs wie 5 : 1. Aus verdünntem Alkohol wurde das Bleisalz nicht erhalten.

Das auf angegebene Weise erhaltene Bleisalz besafs folgende Eigenschaften: Es ist in kaltem Wasser leicht, in warmem noch leichter löslich; in verdünntem Alkohol leicht, in kaltem absolutem Alkohol sehr schwer, in 40° warmem sehr leicht

löslich. Bei langsamem Verdunsten in gelinder Wärme erhält man aus der wässerigen Lösung schöne Nadeln, oft meſsbare Krystalle; aus der warmen concentrirten Lösung erstarrt es beim Erkalten in theïnartigen Gruppen, aus der warmen Lösung in absolutem Alkohol scheiden sich beim Erkalten seidenglänzende krystallinische Massen aus. Letzteres Lösungsmittel läſst sich daher benutzen, um das unreine Salz mit Umgehung des wiederholten Umkrystallisirens mit einem Male frei von unlöslichem Bleisalz und freier Säure zu erhalten. Auf Wasser geworfen zeigen Krystalle von passender Gröſse das auch bei anderen Salzen beobachtete Tanzen auf der Oberfläche. Bei 180° schmilzt das Salz und erstarrt wieder bei 175° zu einer sternförmigen krystallinischen Masse, die sich beinahe vollständig wieder in Wasser löst.

Beim Verbrennen des Bleisalzes an der Luft entwich mit den Dämpfen Phosphorsäure und die Bestimmung wurde daher in der Weise vorgenommen, daſs die gewogene Substanz mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt wurde und nach der vollständigen Oxydation des reducirten Kupfers durch Sauerstoffgas, die von phosphorsaurem Bleioxyd herrührende Gewichtsvermehrung bestimmt wurde. Die Verbrennung geschah mit Spiritus, so daſs die Verbrennungsröhre selbst ihr Gewicht nicht ändern konnte und es wurden alle Vorsichtsmaſsregeln angewandt, um das Kupferoxyd vor Wasseranziehung zu bewahren.

Auf 160° erhitzt zeigte das Salz keinen Gewichtsverlust, es ist also frei von Krystallwasser.

	Bleisalz gaben	Schwefelblei	Bleioxyd in Proc.
I.	0,8155	0,3820	43,71
II.	0,5195	0,2415	43,34
III.	0,3700	0,1715	43,22
IV.	0,6045	0,2815	43,37.
	Bleisalz gaben	phosphorsaures Bleioxyd	
V.	0,4675	0,3320	71,02 pC.
VI.	0,5270	0,3745	71,06 „

Bleisalz gaben	Kohlensäure	Wasser	Kohlenstoff	Wasserstoff
VII. 0,8090	0,5490	0,2960	18,50 pC.	4,08 pC.
VIII. 0,8300	0,5675	0,2950	18,61 „	3,95 „
IX. 0,5565	0,3750	0,1980	18,40 „	3,95 „
X. 0,5495	0,3700	0,2005	18,27 „	4,06 „
XI. 0,5655	0,3785	0,2025	18,25 „	3,96 „
XII. 0,6695	0,4450	0,2415	18,13 „	4,00 „

Die Mittel aus den Ergebnissen der Analyse stimmen sehr wohl mit der Formel :

$$PbO, 2 (C_4 H_5 O) + PO_5$$

überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	gefunden	berechnet
Phosphorsaures Bleioxyd	71,04	71,21
Bleioxyd	43,41	43,44
Phosphorsäure . . .	27,53	27,77
Kohlenstoff	18,36	18,66
Wasserstoff	3,98	3,90
Sauerstoff	6,72	6,23
	100,00	100,00.

Das Kalksalz der Säure wurde theils unmittelbar durch Sättigen der über Aether oder Alkohol zerflossenen Säure mit kohlensaurem Kalk oder Kalkhydrat, theils aus dem Bleisalze durch Abscheidung mit Schwefelwasserstoff oder durch doppelte Zersetzung mittelst Chlorcalcium in alkoholischer Lösung dargestellt.

Das Kalksalz ist sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in verdünntem, wenig löslich in absolutem Alkohol. Aus Wasser krystallisirt es beim Erkalten der concentrirten warmen Lösung, oder auch beim allmähligen Verdunsten derselben in seideglänzenden Gruppen wie das Bleisalz. Aus verdünntem Alkohol läfst es sich in Nadeln erhalten. In höherer Temperatur giebt es kein Wasser ab, schmilzt nicht, sondern zersetzt sich unter Ausstofsung der schon beim Bleisalz beobachteten Dämpfe, wobei eine schwache Schwärzung eintritt.

	Kalksalz gaben	kohlensauren Kalk		
I.	0,2555	0,0725	15,90 pC.	Kalk
		schwefelsauren Kalk		
II.	0,4465	0,1790	16,50 „	„
III.	0,7530	0,2950	16,12 „	„
IV.	0,6405	0,2550	16,39 „	„

		Kohlensäure	Wasser	Kohlenstoff	und	Wasserstoff
V.	0,4715	0,4775	0,2545	27,61 pC.		6,01 pC.
VI.	0,3045	0,3110	0,1650	27,81 „		6,01 „
VII.	0,3215	0,3200	0,1735	27,14 „		6,00 „
		phosphors. Kalk				
VIII.	0,3360	0,1950		58,03 „		
IX.	0,4615	0,2655		57,53 „		

Die Bestimmungen führen zu der Formel :

$$CaO, 2 (C_4 H_5 O) + PO_5,$$

welche der des Bleisalzes vollkommen entspricht :

	gefunden	berechnet
Phosphorsaurer Kalk	57,78	57,45
Kalk	16,23	16,39
Phosphorsäure . .	41,55	41,06
Kohlenstoff . . .	27,52	27,60
Wasserstoff . . .	6,01	5,75
Sauerstoff	8,69	9,20
	100,00	100,00.

Die an Basen gebundene Säure enthält also 1 Atom Phosphorsäure und 2 Atome Aether und ich schlage defshalb für die neue Säure den Namen *Biätherphosphorsäure* vor.

Durch doppelte Zersetzung des biätherphosphorsauren Bleisalzes wurde das Magnesia-, Kupfer- und Nickelsalz derselben Säure dargestellt. Alle diese Salze sind sehr leicht löslich in Wasser, das erstere läfst sich nur schwierig, das Kupfersalz gar nicht in krystallinischer Form erhalten, das Nickelsalz erstarrt aus der warmen concentrirten Lösung in zu Gruppen vereinten Blättern, die Krystallwasser enthalten. Das Barytsalz ist leicht

löslich in Wasser und verdünntem Alkohol und läfst sich in Nadeln und Blättern erhalten.

Durch Zerlegung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff wurde die Biätherphosphorsäure abgeschieden. Die wässerige Lösung derselben hinterliefs beim Eindampfen im leeren Raum über Schwefelsäure einen Syrup, der keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Es war indessen schon durch die blofse Abscheidung eine Zersetzung der Säure eingetreten, bei der eine andere gebildet wurde, deren Blei- und Silbersalz unlöslich ist.

Wird die eingetrocknete Säure erhitzt, so entwickeln sich stechend saure Dämpfe, dann tritt eine Zersetzung ein, die sich durch denselben Geruch, der schon bei der Zersetzung der Salze beobachtet worden war, zu erkennen giebt. Die Zersetzung endet mit einem heftigen Aufbrausen der Masse, unter Zurücklassung von Phosphorsäure.

Die unlöslichen Bleiniederschläge, die sich bei der Sättigung der über Alkohol oder Aether zerflossenen Phosphorsäure ausgeschieden hatten, enthielten neben Phosphorsäure eine Säure, deren Barytsalz ziemlich schwerlöslich ist und welche durch ihre Reactionen sowohl, als durch die Analyse ihres Bleisalzes als Aetherphosphorsäure erkannt wurde. Indessen sind diese beiden, hierbei stets vorkommenden Säuren, nicht die einzigen Producte.

Bei einigen Bereitungen der Biätherphosphorsäure aus absolutem Alkohol gab sich in der zerflossenen Phosphorsäure, neben dem Geruch des Alkohols, ein anderer, äufserst angenehmer ätherischer Geruch zu erkennen, derselbe, der schon mehrmals erwähnt worden ist. Es war augenscheinlich, dafs sich hierbei derselbe Körper gebildet hatte, der bei der Zersetzung der biätherphosphorsauren Salze in höherer Temperatur auftritt, aber in so geringer Menge, dafs durch directe Einwirkung von Phosphorsäure auf Alkohol keine gröfseren Quantitäten zu erhalten waren.

Das biätherphosphorsaure Bleioxyd wurde in einer Retorte im Oelbade etwas über seinen Schmelzpunct (180°) erhitzt. Sobald das Salz nur theilweise geschmolzen war, begann gleich die Zersetzung; es entwickelten sich schwere weifse Dämpfe, von dem vielerwähnten, mit einem schwach brenzlichen untermischten Geruch, die sich in der Vorlage zu einer wasserhellen Flüssigkeit verdichteten. Wurde die Temperatur über 200° erhöht, so zeigte sich, besonders gegen das Ende der Operation, ein bräunliches, brenzliches Destillat. Bei zwei Bereitungen, bei denen die Temperatur bei 190° erhalten wurde, bis kein Destillat mehr kam und erst gegen Ende auf 200° gesteigert wurde, hinterblieb ein Rückstand von 63,8 und 63,5 pC. Der Rückstand zeigte, mit Schwefelsäure gekocht, noch deutliche Anwesenheit organischer Substanz und wog nach dem Glühen nur 57,5 bis 57,8 pC. In diesem Rückstand sind nach den früheren Analysen 43,4 pC. Bleioxyd, also 14,3 Phosphorsäure, ein Verhältnifs, was der Zusammensetzung von 2 Atomen Bleioxyd auf 1 Atom Phosphorsäure entspricht.

Das Destillat schmeckt nicht sauer, wohl aber fade und eckelerregend, es verändert Lackmuspapiere nicht, mischt sich mit Aether, Alkohol und selbst mit Wasser, obschon ein Tropfen desselben das Wasser auf Glas verdrängt, wie diefs auch zwischen Alkohol und Wasser beobachtet wird.

Um den Siedepunct dieser Flüssigkeit zu bestimmen, wandte ich folgende Methode an, die sich mit wenigen Tropfen der fraglichen Flüssigkeit ausführen läfst. Sie beruht auf der bekannten Thatsache, dafs die Spannung der Dämpfe beim Siedepunct gleich dem Druck der Atmosphäre ist. Eine Uförmig gebogene Röhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist und deren ungleich lange Schenkel etwas convergiren, wird mit Quecksilber theilweise gefüllt und so lange ausgekocht, bis alle Luft aus dem kürzeren geschlossenen Schenkel verjagt ist. Das Niveau des Quecksilbers im längeren offenen Schenkel wird

einige Zolle unter dem Ende des mit Quecksilber gefüllten kürzeren Schenkels erhalten. Die Flüssigkeit, deren Siedepunct zu bestimmen ist, wird sodann in den längeren Schenkel auf das Quecksilber gegossen und durch vorsichtiges Neigen in den anderen Schenkel geführt, wo sie über dem Quecksilber sich ansammelt. Die Röhre wird in ein Wasser- oder Oelbad getaucht und die Temperatur beobachtet, bei welcher die beiden Quecksilberoberflächen in den beiden Schenkeln gleich hoch stehen. Diese ist die Temperatur des Siedepuncts für den Barometerstand des Augenblicks. Diese Methode würde unstreitig sehr genaue Beobachtung gestatten, wenn es möglich wäre, die Temperatur des Oelbades so langsam zu steigern, dafs die Quecksilberoberflächen einige Zeit auf derselben Höhe blieben und das Thermometer wirklich diejenige Temperatur annehmen könnte, die der Dampf im beobachteten Momente hat.

Für den vorliegenden Zweck war indessen die hierdurch erreichbare Genauigkeit hinreichend. Im Oelbade und besonders wenn das Oel durch längeres Erhitzen dunkel geworden ist, wird die Beobachtung des Niveaus durch die Undurchsichtigkeit des Oels erschwert. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, wird eine weitere Röhre, die an ihrem einen Ende mit einem Kork verschlossen ist, durch welchen das Thermometer gesteckt ist, mit Oel gefüllt und in das Bad umgestülpt. Der kürzere Schenkel der Uförmigen Röhre wird nun in diese Röhre eingeführt und kann daher über die Oberfläche des Oels im Bade erhoben und beobachtet werden.

Eine vorläufige Bestimmung des Siedepuncts des rohen Destillates ergab 101°.

Eine Prüfung der Substanz durch Behandlung mit Kali ergab einen Gehalt an Phosphorsäure und mit Rücksicht darauf mufste die Analyse in ganz ähnlicher Weise ausgeführt werden, wie diejenige der biätherphosphorsauren Salze, nämlich durch Verbrennung mit vollständig oxydirtem Kupferoxyd im Sauerstoffgas

und Bestimmung der Gewichtszunahme nach dieser Operation. Um mich von der Genauigkeit dieser Methode zu überzeugen, verbrannte ich Alkohol auf diese Weise; der Gewichtsverlust der Röhre war genau gleich der angewandten Menge Alkohol.

Das rohe Destillat, so wie es bei zwei verschiedenen Bereitungen erhalten worden, wurde vorläufig analysirt. Ich erhielt folgende Resultate :

Destillat	Kohlensäure	Wasser	Phosphors.	Kohlenstoff	Wasserst.	Phosphors.
I.	0,1590	0,1780	0,1200	0,0485	30,50 pC.	8,37	30,50
II.	0,2562	0,3380	0,2040	0,0937	35,98 „	8,86	36,57.

Die verschiedenen Werthe, welche aus diesen Analysen hervorgehen, zeigen, dafs das Destillat von verschiedenen Bereitungen nicht dieselbe Zusammensetzung hat; werden diese Werthe indessen auf Atomverhältnisse berechnet, so sieht man, dafs die Verschiedenheit nur im Wassergehalte liegt *).

Es ergiebt sich nämlich für die :

I. Bereitung	II. Bereitung
$PO_5 : C = 1 : 12,1$	$PO_5 : C = 1 : 11,7.$

Das Verhältnifs der Phosphorsäure zum Kohlenstoff ist also sehr nahe dasselbe, während das Destillat der zweiten Bereitung weniger Wasser enthält, als das der ersten. Um dem Destillate Wasser zu entziehen, konnte Chlorcalcium nicht angewendet werden; es zerfliefst nämlich vollständig in dem Destillate und bildet eine syrupartige Flüssigkeit, aus der man die Flüssigkeit durch Destillation nicht wieder gewinnen kann; es tritt vielmehr unter starkem Aufblähen Zersetzung ein und in der Retorte bleibt eine weifse Masse von phosphorsaurem Kalk. Geglühtes

*) Mit dieser Annahme stimmt nur die Analyse des Destillates Nro. II. überein. Wäre das Destillat I. nur aus Phosphorsäure, Aether und Wasser zusammengesetzt, so müfste der Gehalt an Wasserstoff, wie sich leicht durch Rechnung nachweisen läfst, 8,89 pC. betragen.
A. St.

kohlensaures Kali führte dem gewünschten Ziele näher. Hatte die Flüssigkeit einige Zeit über solchem gestanden, so backte letzteres zusammen. Wurde das Destillat dann abgezogen und analysirt, so ergab die Analyse einen höheren Gehalt an Phosphorsäure und Kohlenstoff und der Siedepunct wurde höher (einmal 142°,5) gefunden. Die Ergebnisse der Analyse sind:

Destillat	Kohlensäure	Wasser	Phosphors.	Kohlenst.	Wasserst.	Phosphorsäure
0,2773	0,3850	0,2245	0,1058	37,87	8,80	38,15
0,5870	0,8340	0,4490	„	38,76	8,50	„
0,3420	„	0,2600	0,1300	„	8,48	38,01.

Das Verhältnifs von 1 Atom Phosphorsäure auf 12 Atome Kohlenstoff führt zu der Formel: $PO_5 + 3\ (C_4 H_5 O)$, welche, mit dem Mittel der Versuche verglichen, giebt:

	gefunden	berechnet
Phosphorsäure	38,08	39,15
Kohlenstoff	38,31	39,47
Wasserstoff	8,59	8,22
Sauerstoff	15,02	13,16.

Die nicht unbedeutende Differenz zeigt, dafs das Destillat noch Wasser enthält, was indessen nicht einem Atom auf 3 Atome Aether entspricht und welches wahrscheinlich auch noch zu entfernen ist. Ich glaube mich daher berechtigt, die untersuchte Flüssigkeit für einen Phosphorsäure-Aether zu halten, der aus einem Atom Phosphorsäure und 3 Atomen Aether besteht.

Die Entstehung des Phosphorsäure-Aethers aus dem biätherphosphorsauren Bleioxyd ergiebt sich aus den Bestimmungen, die oben über die Zersetzung dieses Salzes angegeben worden sind, in einer Weise, die durch folgende Formeln ausgedrückt ist: $2\ (PbO, PO_5 + 2\ AeO) = (2\ PbO, PO_5 + AeO) + PO_5, 3\ AeO$, d. h. 2 Atome biätherphosphorsaures Bleioxyd zerlegen sich in 1 Atom ätherphosphorsaures Bleioxyd und 1 Atom phosphorsauren Aether. Es müfste hiernach der Rückstand bei der Destillation des biätherphosphorsauren Bleioxyds 64 pC. (gefunden

63,5—63,8 pC.) betragen und dieser endlich nach dem Glühen nur noch 57 pC. wiegen (gefunden 57,5—57,8 pC.)

Dafs die Zersetzung der angegebenen Formel bald mehr, bald weniger folgt, je nach den sie begleitenden Umständen, scheint der variirende Wassergehalt des Phosphorsäure-Aethers zu beweisen, welcher zwar in der Formel keine Erklärung findet, sich aber wohl aus einer weiteren Zersetzung herleiten liefse, wenn nicht angenommen werden mufs, dafs der Aether Wasser aus der Luft anziehe.

Nur bei dem Bleisalze wurde eine so einfache Zersetzung beobachtet; die anderen von mir untersuchten Salze scheinen zu zeigen, dafs die Biätherphosphorsäure bei Gegenwart stärkerer Basen neben dem Destillate und der Aetherphosphorsäure auch Phosphorsäure bildet. Das Kalksalz hinterläfst nach dem Glühen im Mittel aus zwei Versuchen 48,1 pC. phosphorsauren Kalk, während er in der That 57,8 pC. von demselben enthält. Diese Zahlen führen zu keinen einfachen Resultaten und zeigen nur, dafs aus dem Kalksalz auf gleich viel Biätherphosphorsäure weniger Phosphorsäure-Aether erhalten werden kann, als aus dem Bleisalze.

Wird das Barytsalz auf 180° erhitzt und dann mit Wasser übergossen, so bleibt ein Rückstand von phosphorsaurem Baryt und die Lösung zeigt schwach die Reactionen der Aetherphosphorsäure. In demselben Sinne zersetzt sich auch das Kalisalz, das ich indessen nur gemengt mit ätherphosphorsaurem Kali untersucht habe.

Fassen wir die im Laufe der Untersuchung gefundenen Resultate zusammen, so ergiebt sich, dafs die mit Aether oder Alkohol zerflossene Phosphorsäure, wenn sie mit Wasser verdünnt und mit Basen übersättigt wird, zwei Säuren erzeugt, die im wasserfreien Zustande folgenden Formeln entsprechen:

$$C_4 H_5 O, PO_5$$

$$2 (C_4 H_5 O), PO_5.$$

Schon vor der Verdünnung mit Wasser erscheint, wenn auch in geringer Menge, eine Verbindung :

$$3\ (C_4\ H_5\ O)\ PO_5$$

gebildet zu werden. Freie Phosphorsäure scheidet sich bei der Verdünnung mit Wasser nur in sehr unbedeutender Menge aus.

Es entsteht nun die Frage, ob diese zwei Säuren unmittelbare Producte der Einwirkung seyen, oder ob vielleicht die eine aus der anderen, oder beide aus einer unbekannten erst im Laufe der Operationen entstehen.

Eine Quantität der über Alkohol zerflossenen Phosphorsäure wurde nicht mit Wasser, sondern mit absolutem Alkohol verdünnt und mit kohlensaurem Kali gesättigt. Die hierbei ausgeschiedene Menge von phosphorsaurem Kali war sehr gering. Die hiervon getrennte Flüssigkeit wurde mit einer alkoholischen Lösung von Chlorcalcium versetzt, der dadurch entstandene Niederschlag abfiltrirt und die Lösung der Verdunstung an der Luft überlassen. Es schieden sich hierbei Krystalle von Chlorkalium und etwas biätherphosphorsaurer Kalk aus, während ein Syrup von Chlorcalciumalkoholat zurückblieb. Der Kalkniederschlag wurde mit verdünntem Alkohol gewaschen, welcher gröfsere Mengen biätherphosphorsauren Kalks auflöste, während ätherphosphorsaurer Kalk zurückblieb.

Dieser Versuch, der die beiden Säuren auch ohne Anwendung von Wasser lieferte, scheint zu beweisen, dafs diese Säuren in der That unmittelbare Producte der Einwirkung sind.

Wird die Phosphorsäure ohne äufsere Abkühlung und in gröfseren Mengen auf einmal in Alkohol eingetragen, so war stets die Entwickelung von kohlenwasserstoffartigen Dämpfen, wahrscheinlich Elaylgas, bemerklich.

Die Versuche von Kuhlmann über die Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure auf Alkohol in höherer Temperatur haben ergeben, dafs unter diesen Umständen wenig Aether, dagegen gröfstentheils Elaylgas entsteht.

Ich wiederholte diese Versuche in der Erwartung, dafs die Destillation der mit Alkohol zerflossenen Phosphorsäure Phosphorsäure-Aether gewinnen lasse; das Resultat war negativ; es schien, dafs die freie Aetherphosphorsäure und Phosphorsäure die Bildung des Aethers verhinderten. Defshalb versetzte ich die zerflossene Phosphorsäure mit Glätte, einmal im Verhältnifs 1 Atom : 1 Atom, ein andermal von 2 Atomen : 1 Atom der angewandten Phosphorsäure. Das Bleioxyd wurde ohne bedeutende Erwärmung nach und nach aufgenommen, indem sich die Flüssigkeit völlig verdickte. Wurde die erhaltene Masse destillirt, so erhielt ich auch in diesem Falle keinen Phosphorsäure-Aether.

Vorläufige Mittheilung über das Vorkommen flüchtiger Säuren in der Fleischflüssigkeit;

von Prof. Dr. *Scherer*.

Bereits im Sommer des vorigen Jahres hatte ich bei Gelegenheit der Darstellung der Bestandtheile der Fleischflüssigkeit des Kreatins, Kreatinins, der Milchsäure u. s. w. die Beobachtung gemacht, dafs nebst der Milchsäure, auch *flüchtige* Fettsäuren (Buttersäure) aus der mit Barytwasser eingedampften und vom herauskrystallisirten Kreatin befreiten Mutterlauge auf Zusatz von Schwefelsäure durch Destillation erhalten werden können. Ich habe einen Theil dieses sauren Destillates, welches einen eigenthümlichen, an Butter erinnernden Geruch besafs, mit kohlensaurem Baryt gesättigt und die eingedampfte und filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet. Allein es gelang mir auf keine Weise, selbst nicht in der Sonne, regelmäfsige Krystallformen zu erhalten. Die Flüssigkeit trocknete entweder zu einer

gummiartigen Masse ein, oder es bildeten sich undeutliche, warzenförmige Krusten, die aber in beiden Fällen den deutlichsten Geruch nach Butter, namentlich beim Erwärmen, Abdampfen oder Verbrennen darboten.

Einen anderen Theil des Destillates digerirte ich mit Kalkhydrat, wobei beim freiwilligen Verdunsten ein in zarten, büschelförmig vereinigten Nädelchen krystallisirtes Salz, auf einer weifsen blättrigen Unterlage aufsitzend, erhalten wurde. Diese Nädelchen verloren beim längeren Liegen an der Luft oder beim Erhitzen im Wasserbade ihren Glanz und wurden matt.

Obschon ich so keine reinen krystallisirten Verbindungen erhalten hatte, so suchte ich doch durch Bestimmung der Menge der aufgenommenen Basen mich über die Natur der fraglichen flüchtigen Säuren zu belehren.

I. 0,389 Grm. der Barytverbindung hinterliefsen beim Verbrennen 0,292 kohlensauren Baryt.

II. 0,381 Grm. einer anderen Portion gaben 0,284 kohlensauren Baryt.

Im ersteren Falle demnach 58,09 pC. Baryt,
„ zweiten „ „ 57,87 „ „

III. 0,176 Grm. der Kalkverbindung gaben 0,090 kohlensauren Kalk = 28,6 pC. Kalk.

IV. 0,866 Grm. einer Barytverbindung, die bei länger schon dauernder Destillation erhalten worden war, gaben 0,538 kohlensauren Baryt = 48,23 pC. Baryt.

V. 0,503 Grm. der Barytverbindung, die aus dem letzten Theil des Destillates erhalten worden war, eines Desillates von durchdringend ranzigem Geruche, ergaben 0,218 kohlensauren Baryt = 33,64 pC. Baryt.

Aus diesen Resultaten, wenn auch nicht von rein krystallisirten Körpern erhalten, ging schon zur Genüge hervor, dafs verschiedene flüchtige Säuren vorhanden waren, die wohl zum grofsen Theile der Familie der flüchtigen Fettsäuren angehören

mochten, wie dieses aus dem Geruche des Destillates und aus den Verbindungsverhältnissen hervorging.

Andere gehäufte Berufsarbeiten und Mangel an Material hinderten mich an der Fortsetzung dieser Untersuchungen.

Als später Dr. Wydler von Aarau in meinem Laboratorium und auf meine Veranlassung, noch vor der Veröffentlichung der Arbeit von Schlofsberger, eine Untersuchung der Flüssigkeit des Menschenfleisches auf Kreatin, Kreatinin und Milchsäure vornahm, welche Stoffe sämmtlich von demselben in dem Menschenfleische nachgewiesen und in seiner Inaugural-Abhandlung beschrieben wurden, unternahm derselbe auf meine Veranlassung auch die Prüfung dieser Fleischflüssigkeit auf flüchtige Säure. Auch sie ergab, mit Schwefelsäure destillirt, ein saures Destillat, was an Baryt gebunden und im Wasserbade abgedampft einen krystallisirten Rückstand hinterliefs, welcher 58,850 pC. Baryt ergab und gleichfalls beim Abdampfen und Verbrennen nach Buttersäure roch. In der Asche fanden sich Spuren von Chlorbarium. Leider war die aus 5 Pfund Menschenfleisch erhaltene Menge zu klein, um durch Umkrystallisiren oder weitere Versuche das Resultat sicherer zu stellen. Doch brachte mich diese mit einem meiner früheren Versuche übereinstimmende hohe Zahl des Barytgehaltes, also niedrige Aequivalentzahl einer der flüchtigen Säuren, auf die Vermuthung, ob nicht auch Essigsäure mit in dem Destillate enthalten sey.

Ein kleiner noch übriger Rest der Barytverbindung mit concentrirter Schwefelsäure zerlegt, ergab sogleich schon in der Kälte den bekannten stechenden Geruch der Essigsäure, der beim Kochen des Productes mit Alkohol in den characteristischen des Essigäthers überging und erst bei längerem Kochen dem des Buttersäureäthers wich. -- Ich versuchte daher nunmehr, da aus der Barytverbindung die einzelnen Salze nicht getrennt krystallisirt erhalten werden konnten, Silbersalze darzustellen. In Wasser aufgelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt

wurde bei concentrirter Flüssigkeit eine reichliche Fällung erhalten. Dieselbe wurde zum Kochen gebracht. Es trat eine *sehr bedeutende Reduction* und Abscheidung von metallischem Silber ein und die filtrirte Flüssigkeit setzte beim Erkalten kleine warzenförmige schwere Krystalle ab, die, unter dem Mikroscope betrachtet, aus Gruppen von nadelförmigen Krystallen bestanden. Durch Umkrystallisiren gereinigt, wobei jedoch die Krystallform dieselbe blieb, wurden von : 0,125 Grm. derselben 0,080 metallisches Silber durch Verbrennen erhalten. Dieses entspricht 68,5 pC. Silberoxyd oder 668 als Aequivalentzahl, was mit den Verhältnissen der *Essigsäure* so gut stimmt, als man es bei solchen kleinen Mengen erwarten kann. Die Theorie verlangt nämlich 69,4 pC. Silberoxyd. Möglich, dafs geringe Mengen von buttersaurem Silberoxyd, das essigsaure Salz begleitend, diesen Fehler verursachten.

Die oben erwähnte Reduction von Silber liefs auch auf *Ameisensäure* schliefsen und es wurde diese Ansicht noch dadurch bestärkt, dafs bei längerem Stehen auch *in der Kälte* schon eine theilweise Reduction erfolgte und dafs Quecksilberchlorid beim Kochen mit dem Barytsalze in Quecksilberchlorür theilweise verwandelt wurde.

Um den Einwurf zu beseitigen, dafs durch einen Zersetzungsprocefs, unter Einwirkung des Muskelfaserstoffes, der nach den Versuchen von Wurtz für sich schon bei der Fäulnifs buttersaures Ammoniak liefert, auf vorhandene milchsaure Salze diese flüchtigen Säuren gebildet worden seyen, oder dafs unter dem Einflusse des kaustischen Barytwassers, mit dem die Fleischflüssigkeit nach den Angaben Liebig's abgedampft wird, eine solche Umsetzung der Milchsäure in flüchtige Fettsäuren erfolgt sey — nahm ich vor Kurzem bei ziemlich niederer Temperatur abermals 12 Pfund Ochsenherzen in Arbeit. Dieselben waren ganz frisch vom Schlachten der Thiere erhalten; das Auspressen und Coaguliren des Eiweifses geschah binnen eines Tages und

die so erhaltene Flüssigkeit wurde nun für sich in eine geräumige Retorte gebracht und im Sandbade bei nicht zu hoher Temperatur der Destillation unterworfen. — Die übergehende Flüssigkeit von eigenthümlich fadem Geruche bot keine Spur einer sauren Reaction dar und enthielt einen durch neutrales essigsaures Blei fällbaren flüchtigen Körper, von dem, wie es schien, der Geruch derselben bedingt war.

Nachdem dieselbe bis auf $^1/_3$ ihres Volumens eingedampft war, wurde dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und abermals der Destillation unterworfen. Es wurde nunmehr eine schwach sauer reagirende Flüssigkeit erhalten, von welcher eine kleine Probe mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, bereits in der Kälte, noch mehr aber beim Erwärmen, die oben angedeutete Silberreduction darbot. Der zuerst übergegangene Theil des Destillates gab, mit kohlensaurem Baryt gesättigt und eingedampft, eine Salzmasse, die 58,8 pC. Baryt enthielt. — Der später erhaltene Theil des Destillates besafs einen auffallenden Geruch nach gedörrtem Schweinefleisch und gab, mit Baryt versetzt, einen Rückstand, der 54,19 pC. Baryt enthielt.

Ein Theil dieses Rückstandes der Elementaranalyse unterworfen, gab von 0,520 Grm. Substanz 0,419 Kohlensäure und 0,141 Wasser. Berechnet man diese Zahlen auf 100 Theile reiner Säure, so erhält man :

Kohlenstoff	47,81
Wasserstoff	6,28
Sauerstoff	45,91
	100,00,

eine Zusammensetzung, die sich der der Essigsäure am meisten nähert.

Leider war auch hier die Menge des erhaltenen Productes so gering, dafs an eine Reindarstellung der Salze, oder an eine Umwandlung in Silbersalze u. s. w. nicht zu denken war. Durch

Auskochen eines Theiles dieser Barytverbindungen mit absolutem Alkohol und Eindampfen des gelösten Antheiles wurde ein Rückstand mit 50,84 pC. Baryt erhalten; wahrscheinlich löste sich hier verhältnifsmäfsig mehr buttersaurer Baryt auf.

Sind auch diese bis jetzt aus Mangel an Material erhaltenen Resultate noch nicht ganz rein zu nennen, so glaube ich, geht doch aus denselben hervor, dafs die Fleischflüssigkeit des Menschen sowohl als der Säugethiere flüchtige Säuren enthält, die theils der Familie der flüchtigen Fettsäuren angehören, theils Essigsäure und wahrscheinlich auch Ameisensäure sind.

Es sprechen wenigstens hierfür die oben mitgetheilten qualitativen Reactionen, sowie die Quantitäts-Verhältnisse von Baryt- und Silberoxyd, die bei keinen anderen flüchtigen Säuren in der Menge vorhanden sind.

Ich bin soeben damit beschäftigt, aus einer gröfseren Menge Fleisch (50 Pfund Ochsenherzen) diese flüchtigen fraglichen Säuren in gröfserer Menge abzuscheiden und hoffe dabei zu ganz sicheren und beweisenden Thatsachen zu gelangen, die ich mir dann erlauben werde Ihnen mitzutheilen.

Ueber Caprylon;

von *G. Guckelberger.*

Soweit die Versuche über das Verhalten der flüchtigen Säuren aus der Reihe $(C_2 H_2)_n + O_4$ in ihren Verbindungen mit den Alkalien und den alkalischen Erden bei der trockenen Destillation reichen, darf wohl angenommen werden, dafs sie unter Austritt der Elemente von 1 Aeq. CO_2 in Körper zersetzt werden, welche den Rest des C, sämmtlichen H und ein Drittel des O der zersetzten wasserfreien Säuren enthalten, ohne dafs also

eine Abscheidung von Kohle stattfindet. Die in dem Folgenden mitgetheilten Versuche liefern einen neuen Beweis für diese den erwähnten Säuren eigenthümliche Zersetzung.

Nur ein kleiner Theil aus der erwähnten Reihe von Säuren ist in dieser Richtung untersucht; am längsten sind die Producte der Essig- und Margarinsäure bekannt, diejenigen der Butter- und Valeriansäure sind erst in den letzten Jahren von Chancel beschrieben worden; dazu gesellt sich nun das Caprylon und möchte als erwünschter Beitrag zur Geschichte dieser Körper erscheinen.

Das Material zur vorliegenden Arbeit verdanke ich der Güte des Herrn Professor Fehling. Die Caprylsäure war aus Kokusnufsöl erhalten. Das zu den Versuchen angewandte Barytsalz war, wie eine Barytbestimmung zeigte, vollkommen rein.

Die Zersetzung, welche die flüchtigen Säuren der bezeichneten Reihe erleiden, findet übrigens nicht ausschliefslich in so einfacher Weise Statt, in den meisten Fällen bemerkt man die Abscheidung von Kohle und die Bildung verschiedener flüchtiger Producte, welche auf einen verwickelteren Zersetzungsprocefs hindeuten. Dieser zweite Zersetzungsprocefs läfst sich, wie Versuche mit caprylsaurem Baryt zeigten, beinahe gänzlich verhindern, wenn man anstatt des reinen Salzes ein Gemenge desselben mit überschüssigem Kalkhydrat destillirt und Sorge trägt, dafs sich das Gemenge seiner ganzen Masse nach möglichst schnell bis zur geeigneten Temperatur erhitzt.

Durch Destillation von caprylsaurem Baryt für sich bei einer allmählig bis zur schwachen Glühhitze gesteigerten Temperatur wurde ein durch viel Kohle geschwärzter Rückstand und ein Destillat erhalten, das aus sauer reagirendem Wasser und einem darauf schwimmenden, gelb gefärbten, nach Aceton riechenden Oele bestand. Nach einiger Zeit schieden sich aus dem Oele weifse Flocken ab; das Oel stellte daher eine Auflösung von einer festen Substanz in einer oder wahrscheinlich mehreren

flüssigen dar. Die grofse Menge von ausgeschiedener Kohle zeigte deutlich, dafs die Zersetzung der Säure nicht in so einfacher Weise vor sich gegangen war, als erwartet werden konnte und die darauf angestellten Versuche hatten zunächst zum Zweck, eine Methode zu finden, nach welcher die Abscheidung von Kohle verhindert und somit die Zersetzung überhaupt vereinfacht würde. — Die günstigsten Resultate wurden erhalten, wenn man eine Mischung von einer halben Unze caprylsauren Baryts mit einer Unze Kalkhydrat in einer erwärmten Retorte mit flachem Boden über freiem Kohlenfeuer schnell bis zum schwachen Glühen erhitzte. Die Destillation war bei der angegebenen Menge von Barytsalz in 25 bis 30 Minuten beendigt; es entwickelten sich während der Dauer der Operation schwere weifse Dämpfe, die sich in der durch Wasser kalt gehaltenen Vorlage zu einer gelben ölartigen Flüssigkeit verdichteten, die aber nach kurzer Zeit zu einer gelben Masse von Butterconsistenz erstarrte. Durch Pressen zwischen vielfach gelogtem Papier liefs sich eine dunkel gelb gefärbte Flüssigkeit entfernen, wodurch zuletzt eine weifse krystallinische Masse erhalten wurde, deren Schmelzpunct bei 35° lag und die, mit Kupferoxyd verbrannt, folgende Resultate lieferte.

0,3230 Grm. gaben 0,9160 CO_2 = 0,2499 C
0,3830 HO = 0,0425 H,

in Procenten :	77,39	C
	13,15	H
	9,46	O
	100.	

Da diese Zahlen so nahe mit der Formel: $C_{15} H_{15} O = C_{16} H_{15} O_3 - CO_2$ stimmten, so wurde nicht bezweifelt, die erhaltene krystallinische Substanz sey das erwartete Zersetzungsproduct der Caprylsäure. Die Differenz in Rechnung und Versuch rührten, wie sich zeigte, von einer Verunreinigung her, die durch Waschen mit kaltem, zuletzt durch Krystallisation aus kochendem

Weingeist entfernt werden konnte, die so gereinigte Substanz schmilzt bei 40°. Im Zustand der Reinheit ist das Caprylon vollkommen weifs, durch seine krystallinische Beschaffenheit dem chinesischen Wachse am meisten ähnlich; es ist geschmacklos und besitzt einen schwach wachsartigen Geruch, es ist leichter als Wasser, sinkt aber in Weingeist von 0,89 specifischem Gewicht zu Boden; in Wasser ist es unlöslich und schwimmt in geschmolzenem Zustand als farbloses Oel auf demselben; es löst sich leicht in Aether, fetten und ätherischen Oelen, in Alkohol von 80 Procent löst es sich schon in der Kälte in reichlicher Menge, so dafs man beim Umkrystallisiren nicht unbedeutenden Verlust erleidet; in kochendem Weingeist und Holzgeist ist es in solcher Menge löslich, dafs das Ganze nach dem Erkalten zu einer breiartigen Masse gesteht; — das Caprylon krystallisirt aus diesen Lösungen in feinen seidenglänzenden Nadeln; es schmilzt, wie erwähnt, bei 40°, erstarrt aber erst bei 38° zu einer strahlig krystallinischen Masse; bei 178° kommt es in's Sieden und destillirt ohne Zersetzung über.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigtes Caprylon mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali am Ende der Verbrennungsröhre verbrannt, gab folgende Resultate:

I. 0,3280 Grm. Substanz gaben 0,9510 CO_2 = 0,2594 C
0,396 HO = 0,0440 H.

II. 0,3190 Grm. Substanz gaben 0,9270 CO_2 = 0,2529 C
0,3830 HO = 0,0425 H.

		berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C	15 Aeq.	90	79,64	79,08	79,27
H	15 „	15	13,27	13,41	13,23
O	1 „	8	7,09	7,51	7,41
		113	100	100	100.

Durch Kali erleidet das Caprylon keine Veränderung; durch Salpetersäure, selbst durch rauchende wird es in der Kälte eben-

falls nicht verändert, dagegen wirkt eine Säure von 1,4 specifischem Gewicht bei der Temperatur, bei welcher das Caprylon flüssig ist, sehr stürmisch ein. Läfst man die weggehenden Dämpfe durch Wasser streichen, so nimmt dieses einen ätherartigen Geruch an, das Caprylon wird in eine dunkelgelbe ölartige Flüssigkeit zersetzt, welche schwerer als Wasser und darin kaum löslich ist; es kann daher durch Waschen mit Wasser, die anhängende Salpetersäure entfernt werden. Die gewaschene Flüssigkeit besitzt einen brennend aromatischen Geschmack, sie löst sich mit Leichtigkeit in wässerigen Alkalien; ihre Lösung in Ammoniak fällt Silber- und Bleisalze mit eigelber Farbe; die Silberverbindung zersetzt sich sehr rasch, selbst unter der Luftpumpe und verpufft beim gelinden Erhitzen. Diese Substanz ist demnach derjenigen analog, welche Chancel aus Butyron mit Salpetersäure erhielt und könnte dieser entsprechend Nitrocaprylonsäure genannt werden.

Aus Mangel an Material konnten leider keine Versuche zur Beantwortung der Frage: enthalten die Acetone eine durch 2 theilbare Anzahl von Aequivalenten? angestellt werden.

Diese Frage hat auch Chancel in seiner Arbeit über Valeral und Valeron berührt *), er fand sich veranlafst, die Zusammensetzung für das Valeron durch die Formel: $C_{18}\ H_{18}\ O_2 = 2\ (C_9\ H_9\ O) = C_{10}\ H_{10}\ O_2 + C_8\ H_8$ auszudrücken, also als eine Verbindung von dem Aldehyd der Valeriansäure mit einem Kohlenwasserstoff (Butyren) zu betrachten; Chancel sprach ebendaselbst die Ansicht aus, dafs die Acetone überhaupt in solcher Weise zusammengesetzt seyen. Ist diese Ansicht richtig, wofür übrigens keine Beweise gegeben sind, so wäre das Caprylon $= 2\ (C_{15}\ H_{15}\ O) = C_{30}\ H_{30}\ O_2 = C_{16}\ H_{16}\ O_2$ (Aldehyd der Caprylsäure) $+ C_{14}\ H_{14}$ (Oenanthylen).

*) Compt. rend. T. XXI. p. 905 und Journal für pract. Chem. Bd. 36. S. 447.

Die Richtigkeit dieser Formel dürfte wohl durch Ermittelung der Dampfdichte bewiesen werden können. Der beobachtete Siedepunct scheint nicht dafür zu sprechen.

Das ölartige Zersetzungsproduct der Caprylsäure wurde keiner genaueren Untersuchung unterworfen, da an eine Reindarstellung der geringen Menge wegen nicht zu denken war; einige Reactionen zeigten jedoch, dafs in derselben ein Körper enthalten sey, der in die Klasse der Aldehyde gehöre, Kalilauge verursachte nämlich beim Erwärmen die Entstehung einer braunen Substanz, aus Silberlösung wurde nach Zusatz von etwas Ammoniak beim Erwärmen ein Spiegel erhalten. Das reine Caprylon zeigt, wie erwähnt, diese Eigenschaften nicht, so dafs man mit Kalilauge und Silberlösung leicht Spuren von der ölartigen Substanz in demselben entdecken kann.

Ueber krystallisirte Phosphate von Kalkerde und von Manganoxydul;

von Dr. *C. Bödeker.*

I. *Phosphorsaure Kalkerde.*

Wenn man eine Lösung von Chlorcalcium mit etwas überschüssigem phosphorsaurem Natron fällt, die Flüssigkeit mit dem Niederschlage in zwei etwa gleiche Theile theilt, wovon man dem einen Theile nur gerade soviel Salpetersäure oder Salzsäure zusetzt, als eben zur Auflösung des Niederschlags in der Kälte erfordert wird und nun die andere Hälfte der Flüssigkeit sammt dem Niederschlage in die gesäuerte Lösung schüttet, dann das Ganze etwa 48 Stunden ruhig kalt stehen läfst, so bemerkt man bald, dafs der amorphe Niederschlag von phosphorsaurem Kalk sich verändert. Er wird schwerer und allmählig verwandelt er

sich in zarte weifse Blättchen, die, mit Wasser rein ausgewaschen, weder Salpetersäure, noch Salzsäure, noch Natron, sondern nur Kalk, Phosphorsäure und Wasser enthalten. Oftmals erhält man die Blättchen etwas breiter als gewöhnlich und sie zeigen dann einen sehr schönen Atlasglanz. Unter dem Mikroscop geben sich alle als sehr dünne, tafelförmige, vierseitige, rhombische Prismen zu erkennen, an denen meistens die scharfen Prismakanten abgestumpft sind, so dafs das Salz meistens in irregulär sechsseitigen Täfelchen erscheint. Durch Trocknen über Chlorcalcium oder Schwefelsäure verliert das Salz nichts Wesentliches an Gewicht.

Durch Kochen mit Wasser wird das Salz zersetzt; es lockert sich sehr auf, wird opak und undeutlich krystallinisch; dabei erhält man eine Lösung von saurem phosphorsaurem Kalk, die Lacknus stark röthet und durch basisch oxalsaures Ammoniak stark gefällt wird. (Das mit kaltem Wasser übergossene Salz reagirt nicht auf Lackmustinctur, erst nach längerem Kochen des Gemenges röthet sich das Ganze.)

Zur Analyse war das Salz über Chlorcalcium getrocknet.

1) 0,2812 Grm. krystallisirten phosphorsauren Kalks verloren beim Glühen 0,0728 Grm. Wasser = 25,89 pC.

2) 0,530 Grm. desselben Salzes, von anderer Bereitung, verloren beim Glühen 0,139 Grm. Wasser = 26,22 pC.

3) 0,530 Grm. wurden nach dem Glühen mit concentrirter Schwefelsäure digerirt und mit 85 pC. Weingeist gemischt und ausgewaschen. Der rückständige geglühte und neutrale Gyps wog 0,4183 Grm. Diefs entspricht : 32,56 pC. Kalk.

Ein Trocknungsversuch zeigte, dafs nahezu $^1/_5$ des gesammten Wassergehaltes erst beim starken Erhitzen bis fast zum Glühen ausgetrieben wurde, während $^4/_5$ schon bei 150° verjagt wurden.

Diefs Verhalten und obige Data führen zu der Formel :

$$PO^5 + \left\{ \begin{matrix} 2\ CaO \\ HO \end{matrix} \right. + 4\ aq.$$

	berechnet		gefunden	
2 CaO	703,30	32,60	32,56	„
5 HO	562,40	26,06	26,22	25,89
PO^5	892,04	41,34	41,22	(a. d. Verlust)
	2157,74	100,00	100,00.	

Das so gebildete Salz ist demnach dieselbe Verbindung, aus welcher, wie Wöhler gezeigt hat, die unter dem Namen Belugensteine bekannten Concretionen aus den Hausen des Caspischen Meeres bestehen *).

II. *Phosphorsaures Manganoxydul.*

Durch Fällung einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit überschüssigem phosphorsaurem Natron und partielle Auflösung des Niederschlags in Salzsäure erhält man auf dieselbe Weise, wie oben das Kalksalz, krystallisirtes phosphorsaures Manganoxydul in fast farblosen Tafeln, die einen zarten Stich in's Hellrothe zeigen und einen starken Glasglanz besitzen. Sie sind zum Theil schon mit blofsem Auge als tafelförmige, gerade, vierseitige rhombische Prismen zu erkennen, an denen meistens die scharfen Prismakanten abgestumpft sind, wodurch die Krystalle sich dann als irregulär sechsseitige Täfelchen darstellen. Die breiten Endflächen zeigen einen starken Glanz, ähnlich dem Apophyllit.

Beim Kochen mit Wasser zersetzen sich die Krystalle, ebenso wie die des Kalksalzes, in ein lösliches saures Salz und in unlösliches basisches.

Vor dem Löthrohr schmelzen beide Salze, I und II, leicht unter scheinbarem Kochen, jenes zu einer weifsen opaken Masse, dieses zu einer dunkelbraunen Kugel.

---

*) Diese Annalen Bd. 51. S. 437.

Das lufttrockne Salz wurde behufs der Analyse über Chlorcalcium getrocknet, wobei es nichts Wesentliches verlor. Da die Abwesenheit der Schwefelsäure, der Salzsäure und des Natrons durch die Untersuchung besonders nachgewiesen war, so wurde nur das Wasser und das Manganoxydul direct bestimmt und die Phosphorsäure aus dem Verluste.

Das lufttrockne Salz verlor im Luftbade bei 80° noch nichts; bei 110° C. verloren 0,4091 Grm. der Krystalle 0,0952 Grm.

Wasser = 23,27 pC.

Durch nachheriges Glühen verloren sie noch

0,0327 Grm. = 7,99 „

Danach ist der gesammte Wassergehalt = 31,26 „

Der Rückstand wurde in Salzsäure gelöst, mit etwas Eisenchlorid und essigsaurem Natron versetzt und gekocht. Nachdem mit dem Eisenoxyde die Phosphorsäure abgeschieden war, wurde mit oxalsaurem Kali und etwas kohlensaurem Natron das Manganoxydul gefällt, geglüht und gewogen. Das geglühte $Mn^3 O^4$ wog 0,1533 Grm. Also : MnO = 34,86 pC.

Diefs entspricht der Formel :

$$PO^5 + \left\{\begin{matrix} 2\,MnO \\ HO \end{matrix}\right. + 6\ aq.$$

	berechnet		gefunden
2 MnO	889,37	34,62	34,86
7 HO	787,36	30,65	31,26
PO^5	892,04	34,73	33,88
	2568,77	100,00	100,00.

Ueber die Bestimmung des Chroms;

von Dr. *H. Schwarz.*

Der Gebrauch der Chrompräparate in der Färberei ist hinreichend bekannt; die Verfälschung derselben nicht ungewöhn-

lich, das Grundmaterial, der Chromeisenstein, nicht allzu häufig und von sehr wechselnder Zusammensetzung und so glaubte ich, denn der Industrie und der Wissenschaft einen Dienst zu erweisen, indem ich an die Stelle der etwas complicirten und auch wohl ungenauen Gewichtsmethoden bei der quantitativen Bestimmung des Chroms, eine sehr einfache Maafsmethode zu setzen strebte.

Ich fühle mich gedrungen an dieser Stelle dem Herrn Prof. Steinberg in Halle meinen besten Dank für die freundliche Aufnahme in seinem Laboratorium zu sagen, in dem ich die unten erwähnten Versuche durchgeführt habe.

Das bis jetzt gewöhnliche Verfahren bestand darin, dafs man entweder die Chromsäure durch PbO + $\overline{A}$ als $CrO_3 + PbO$ oder das Chromoxyd durch Kochen fällte. Ersteres war etwas löslich in Wasser, letzteres war schwierig von dem eingemengten Alkali zu befreien.

Vohl oxydirt alles Chrom zu Chromsäure, indem er bei $Cr^2\ O^3$ Chlor in eine alkalische Lösung desselben leitet, eindampft und bis zur Zerstörung des beigemengten $KaO + ClO^5$ erhitzt. Alsdann bringt er in dem Apparat von Will und Fresenius, das erzeugte chromsaure Kali mit Oxalsäure zusammen und ermittelt nun die weggegangene Kohlensäure, ganz wie bei der Braunsteinanalyse. Die Formel $2\ CrO^3 + 3\ C^2\ O^3 = Cr^2\ O^3 + 6\ CO^2$ ergiebt daraus die Menge des vorhandenen Chroms.

Meine Methode ist nun folgende:

Ich mufs auch alles Chrom in Chromsäure umgewandelt haben und führe daher das Chromoxyd durch Schmelzen mit Kalihydrat und chlorsaurem Kali, in diese Oxydationsstufe über.

Diese CrO^3 wird nun aufs allerleichteste und rascheste durch ein Eisenoxydulsalz reducirt, was nach der Formel:

$$6\ FeO + 2\ CrO^3 = 3\ Fe^2\ O^3 + Cr^2\ O^3$$

geschieht.

Habe ich eine bekannte Menge FeO genommen, das jedenfalls überschüssig ist und bestimme nun nach **Marguerite's** Methode durch Zufügen einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali, bis die rothe Farbe durch Reduction nicht mehr verschwindet, den Rest von unoxydirtem FeO, so giebt die Differenz des angewendeten und des übriggebliebenen FeO, die Menge des durch die CrO^3 oxydirten FeO und somit des enthaltenen Cr, $Cr^2\ O^3$ oder CrO^3. Es ergiebt sich aus obigen Formeln, dafs 1,000 Fe = 0,3143 Cr = 0,4571 $Cr^2\ O^3$ = 0,600 Cr O^3 etc. entspricht.

Man könnte auch 2,100 Grm. Fe abwiegen, die durch 100 CC. Chameleon oxydirt werden müfsten und dazu, wenn man:

das Cr in pC. wissen wollte 0,660 Grm. Substanz
„ C^2O^3 in „ „ „ 0,960 „ „
die CrO^3 „ „ „ „ 1,260 „ „

abwiegen.

Hätte man nun a Vol. (CC.) Chameleonlösung zur Vollendung der Oxydation gebraucht, so enthielte die fragliche Substanz (100 — a) pC. Cr, $Cr^2\ O^3$, CrO^3, je nachdem man 0,660 Grm. — 0,960 Grm. etc. abgewogen hätte.

Um nun etwas genauer auf die Ausführung der Operation einzugehen, so wiegt man 2,100 Grm. Eisen ab, das man in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Statt dessen kann auch eine Lösung von Eisenvitriol abgemessen oder abgewogen werden, deren Gehalt an Eisen man ein für allemal kennt und gerade so viel, dafs diese Menge auch 2,100 Grm. Fe enthält. Die Lösung oxydirt sich nicht so leicht, als man glauben sollte, wenn sie hinreichend sauer ist und in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt wird. So brauchten z. B. 25 CC. Eisenlösung, frisch bereitet, 25 CC. Chameleon. Nach sechs Wochen, wobei

das Gefäfs oftmals geöffnet worden war, waren noch immer 25 CC. Chameleon zur Oxydation nöthig. Das Chameleon hatte sich aber ein wenig verschlechtert, denn nachdem ich von neuem 25 CC. FeO Lösung abgemessen und durch Zink reducirt hatte, brauchte ich nun 25,2 CC. Chameleon.

Zu dieser sauren und stark verdünnten Eisenlösung setzt man nun, wenn die Chromsäure eines Salzes etc. bestimmt werden soll, 1,260 Grm. desselben, nachdem man die etwa durch Salzsäure resp. Schwefelsäure fällbaren Basen desselben entfernt und so eine klare Lösung von CrO^3 gewonnen hat, hinzu. Es zeigt sich sogleich eine lebhaft grasgrüne Färbung, falls wirklich das Eisenoxydul im Ueberschufs vorhanden war. Sonst fällt leicht das braune $Cr^2\ O^3 + CrO^3$ nieder.

Die verschiedenartigen Chromoxyde und ihre Salze werden vor allem fein gepulvert und wo möglich in wasserfreiem Zustande angewendet, um das Aufschäumen und Verspritzen bei der folgenden Operation zu vermeiden.

Bei dem Chromeisenstein ($FeO + Cr_2\ O_3$), der sehr verschiedenartig in seinen einzelnen Stücken zusammengesetzt seyn kann, mufs man eine mittlere Probe, wie bei dem Chlorkalk nehmen und äufserst fein pulvern. Alsdann bringt man in einem Tiegel von chemisch reinem Silber festes, möglichst wasserfreies Kalihydrat zum Schmelzen und erhitzt es so lange, bis es ruhig und ölartig fliefst. Nun mäfsigt man die Flamme und trägt 0,960 Grm. Substanz ein, wenn man nämlich das $Cr^2\ O^3$ in pC. bestimmen will. Ist diefs vollständig vom Kali benetzt, so fügt man kleine Stücken geschmolzenes $KO + ClO^5$ hinzu und regelt nun sorgfältig die Flamme.

Es erfolgt ein lebhaftes Aufschäumen von entweichendem Sauerstoff; zugleich färbt sich aber die Masse immer gelber und endlich wird sie, nachdem alles $KO + ClO^5$ zersetzt ist,

klar und durchsichtig, so dafs der Boden mit Silberganz durchscheint.

Vor Verlusten mufs man sich natürlich sorgfältig hüten.

Der Tiegel wird abkühlen gelassen, in ein Becherglas gesetzt und mit heifsem Wasser übergossen, alsdann sorgfältig herausgenommen, abgespritzt und bei Seite gestellt; die Flüssigkeit mufs etwas abkühlen und wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure übersättigt, bis sie orange erscheint.

Eine Entwicklung durch die Cl H ist dann nicht zu fürchten, wenn die Temperatur nicht zu hoch war. Geringe ungelöste schwarze Flocken braucht man nicht zu berücksichtigen; es sind diefs Spuren von metallischem Silber aus dem Tiegel.

$Cr \begin{matrix} O^2 \\ Cl \end{matrix}$ oder $2\ Cr\ O^3 + Cr\ Cl^3$ wurde in Glasröhren eingeschmolzen, gewogen und diese unter der Flüssigkeit zerbrochen.

Zu der Lösung, die aufser $Cr^2\ O^3$ und $Fe^2\ O^3$ noch FeO enthält, füge ich nun aus einer Bürette die Chameleonlösung. Man darf nicht etwa glauben, dafs die grüne Farbe der Flüssigkeit die rothe des Chameleons verdecke. Im Gegentheil, es scheint, als ob gerade der Contrast der Complementärfarben sogar die Beurtheilung erleichtere.

Um nicht zuviel Chameleon zu verschwenden, habe ich oft, wenn mir der ungefähre Gehalt an CrO^3 oder $Cr^2\ O^3$ bekannt war, nur eine Kleinigkeit mehr, als das gerade erforderliche Eisen abgewogen und durch Decimallösungen von $KO + Mn^2\ O^7$ die Operation vollendet.

Beimengungen von nicht oxydirenden Stoffen können die Analyse natürlich nicht beeinträchtigen. Von den andern hier in Betracht kommenden Stoffen kann :

a) ClO^5 durch Erhitzen zerstört werden.

b) Die NO^5 wirkt nicht in der Kälte und bei gröfserer Verdünnung auf FeO ein.

c) Die NO^3, die beim Schmelzen des Cr^2O^3 mit $KO \times NO^5$ leicht entsteht, störte mich anfangs sehr; sie oxydirt das FeO und dessen ungeachtet reducirt sie in saurer Lösung sogleich die CrO^3. Endlich gelang es mir, dieselbe durch Kochen der alkalischen Lösung mit Salmiak bis zur neutralen Reaction zu entfernen. Es bildet sich dann $N H^4 O + NO^3$, das sich in neutralen Flüssigkeiten bei 50° C. schon in N und HO zerlegt.

d) Mangansäure wird ebenfalls durch Kochen der alkalischen Lösung mit Salmiak zerstört. Es scheidet sich $Mn O^2$ ab, das man abfiltrirt.

e) FeO^3, wenn sie sich bilden sollte, wird schon beim Uebergiefsen mit heifsem Wasser zersetzt.

Die Methode wurde an saurem chromsaurem Kali, neutralem chromsaurem Kali, chromsaurem Baryt, chromsaurem Quecksilberoxydul, chromsaurem Chromchlorid, Chromoxyd, Chromalaun geprüft und hierbei sehr gute Resultate erhalten. Ferner wurde ein Chromeisenstein, der 36,2 — 36,4 pC. Chromoxyd gab und Chromocker von Halle der 1,9—2,1 pC. Chromoxyd gab, auf gleiche Weise analysirt.

Untersuchungen über die Amylreihe;

von *Heinrich Medlock.*

(Gelesen vor der Chemical Society in London.)

Seit die Untersuchungen von Dumas*) und Cahours**) die chemische Natur des Kartoffelfuselöls und seine Beziehung zu verschiedenen andern Körpern festgestellt haben, ist dieser Körper von vielen Chemikern studirt worden. Balard ***),

*) Annalen der Chemie Bd. XIII, S. 80.

**) Ebendaselbst Bd. XXX, S. 288. Bd. XXXVII, S. 164.

***) Ebendaselbst Bd. LII, S. 311.

Kurtzsch*), H. Kopp**), Kolbe***) und Rieckher†), sowie mehrere Andere, sind nach einander mit der Untersuchung des Amylalkohols beschäftigt gewesen; ihren Versuchen verdanken wir die Kenntnifs einer beträchtlichen Anzahl seiner Verbindungen. Nichtsdestoweniger bietet die Amylreihe noch keineswegs die Vollständigkeit, welche die Methylreihe und besonders die Aethylreihe erreicht hat und es war in der Absicht, verschiedene der noch vorhandenen Lücken auszufüllen, dafs Professor Hofmann mich aufforderte, einige Abkömmlinge des Amylalkohols in seinem Laboratorium zu untersuchen.

Die ursprüngliche Quelle, welche Dumas und Cahours den Stoff ihrer Untersuchungen lieferte, war die alkoholische Gährung der Kartoffeln und daher der Name Kartoffelfuselöl. Die späteren Untersuchungen über den Amylalkohol scheinen sämmtlich mit einem ähnlichen Producte angestellt worden zu seyn, mit Ausnahme von Balard's Versuchen, aus dessen Abhandlung erhellt, dafs der fragliche Stoff gleichfalls in den geringen Weinbrantweinsorten enthalten ist; in der That wird, nachdem die alkoholischen Producte bereits übergegangen sind, die Destillation der Weintrebern noch einige Zeit fortgesetzt, so geht ein Oel über, welches nach Balard's Versuchen seiner Hauptmasse nach aus Oenanthsäureäther und Amylalkohol besteht.

Die Substanz, mit welcher ich meine Präparate darstellte, stammte aus der grofsen Destillerie des Herrn Bowerbank in London, woselbst sie sich in grofser Menge aus den letzten Portionen ausscheidet, welche bei der Destillation des gewöhnlichen Kornbrantweins übergehen. Ich erwähne dieser That-

*) Erdmanns Journal Bd. XXXI, S. 1.

**) Diese Annalen Bd. LV, S. 166.

***) Ebendaselbst Bd. LXV, S. 288.

†) Jahrbuch der Pharmacie Bd. XIV, S. 1.

sache, weil frühere Untersuchungen von aus ähnlichen Quellen erzeugtem Fuselöl (Getreidefuselöl) die Gegenwart von Amylalkohol nicht zu erkennen gegeben hatten. Weder Mulder*) noch Kolbe**) erwähnen in ihren Arbeiten über Getreidefuselöl die Gegenwart dieser Verbindung; es scheint überhaupt, dafs die Versuche dieser beiden sich auf ein anderes, von dem meinigen ganz verschiedenes Product beziehen. Die neben Oenanthsäure und Oenanthsäure-Aether (Mulder) und neben Margarinsäure (Kolbe) vorhandene ölige Flüssigkeit, welche unter dem Namen Kornöl beschrieben ist, hat in ihrer Zusammensetzung (Mulder) nichts mit dem eigentlichen Fuselöl gemein; wahrscheinlich haben Mulder sowohl als Kolbe ihre Versuche mit dem allerletzten Product angestellt, welches erst gesammelt wurde, nachdem aller Amylalkohol übergegangen war.

Aus den Versuchen, welche ich der Gesellschaft vorzulegen im Begriff bin, geht hervor, dafs in der Brantweindestillation aus Gerste ein Oel erhalten wird, welches vollkommen identisch mit dem Kartoffelfuselöl ist. Dieses Oel, wie es aus der Fabrik bezogen wurde, enthielt noch Alkohol und Wasser, aber keine anderen Beimischungen. Bei der Rectification begann es bei 85° C. zu sieden; nachdem etwa ein Dritttheil übergegangen, war der Siedepunkt auf 132 (Siedepunkt des reinen Amylalkohols) gestiegen, bei welcher Temperatur die übrigen zwei Dritttheile destillirten. Das in Rede stehende Fuselöl kann keine Körper von höherem Siedepunkte enthalten und es blieb daher nur noch übrig, die Zusammensetzung des Destillates zu untersuchen, welches unter 132° übergegangen war.

Die Chemiker sind in den letzten Jahren mit einer Reihe von Fällen bekannt geworden, in welchen die Bildung von Metacetonsäure und Buttersäure in Folge von Gährungsprocessen

*) Diese Annalen Bd. XXIV, S. 248.

**) Ebendaselbst Bd. XLI, S. 35.

beobachtet wurde, die viel mit der Essiggährung gemein haben, obwohl diese Processe in ihren verschiedenen Stadien noch bei weitem nicht mit der Genauigkeit erforscht sind, als der Uebergang des Weingeistes in Essigsäure. Der bemerkenswerthe Parallelismus, welchen Ameisensäure, Essigsäure, Metacetonsäure, Buttersäure und Valeriansäure nach allen Richtungen hin zu erkennen gegeben haben, machen es nicht unwahrscheinlich, dafs der Ergänzung aller dieser Säuren, so oft sie wenigstens in Folge von Gährungsprocessen entstehen, die Bildung eines correspondirenden Alkohols vorausgeht, wie wir diefs bei der Ameisensäure, der Essigsäure und Valeriansäure beobachten. Es schien durchaus nicht unmöglich, dafs das Getreidefuselöl neben Weingeist und Amylalkohol noch einen andern Alkohol, vielleicht den der Metacetonsäure oder Buttersäure enthalte. Um diese Frage, auf welche Dr. Hofmann meine Aufmerksamkeit vorzugsweise gelenkt hatte, zu entscheiden, rectificirte ich die ersten Destillate mit besonderer Sorgfalt, nachdem ich das Wasser mittelst Chlorcalcium entfernt hatte. Das Oel wurde so zu fünf Graden fractionirt und der im Anfange übergehende Alkohol, sowie das zuletzt destillirende Fuselöl bei jeder neuen Destillation weggelassen. Auf diese Weise gelang es, das ganze Destillat in *Alkohol* und *Fuselöl* zu zerlegen; das von mir untersuchte rohe Fuselöl besteht also nur aus Weingeist, Wasser und Amylalkohol.

Einwirkung des Phosgengases auf Amyloxydhydrat.

Kohlensaures Amyloxyd.

Das chlorkohlensaure Aethyloxyd, welches von Dumas *) durch die Einwirkung von Chlorkohlensäure (Phosgengas) auf absoluten Alkohol erhalten wurde, sowie das Urethan (carbo-

*) Annales de Chim. et de Phys. T. LIV. p. 225.

minsaures Aethyloxyd), welches aus der Behandlung des neuen Aethers mit Ammoniak hervorgeht, sind in der Amylreihe bis jetzt unvertreten. Die Darstellung dieser Amylverbindungen nahm meine Aufmerksamkeit zuerst in Anspruch.

Fuselöl absorbirt Phosgengas mit grofser Begierde und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Ein Grm. bedurfte zu seiner Sättigung beiläufig ein Liter Gas, wobei indefs bemerkt werden mufs, dafs das Gas nicht absolut frei von atmosphärischer Luft war. Nach vollständiger Sättigung entwickelte sich eine reichliche Menge von Chlorwasserstoffsäure und die gelbe Flüssigkeit scheidet sich in zwei Schichten, von welchen die untere eine kleine Quantität zufälligen Wassers enthält, welches mit Salzsäure gesättigt ist, während die neue Verbindung oben auf schwimmt. Zur Entfernung der aufgelösten Chlorwasserstoffsäure wurde sie mit dem gleichen Volum Wasser geschüttelt, welches nach der Abscheidung mit der Pipette entfernt ward. Auf diese Weise ward der gröfste Theil der Salzsäure, aber keineswegs die letzten Spuren entfernt. Ich liefs defshalb die ölige Flüssigkeit noch eine Zeitlang über Bleioxyd stehen und trocknete sie endlich mittelst Chlorcalcium. Als die Flüssigkeit nunmehr zur weiteren Reinigung und zur Bestimmung des Siedepunctes von Neuem destillirt wurde, ergab sich sogleich, dafs sie nicht ohne Zersetzung erhitzt werden könnte; sie schwärzte sich unter stürmischer Entwicklung von Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure, während sich der Siedepunct rasch von 150 auf 224° erhob, wo er stationär wurde.

Um den Schlüssel zu dieser eigenthümlichen Zersetzung zu erhalten, ward das gegen das Ende der Operation übergegangene Destillat genauer untersucht. Dieses Product stellte nach nochmaliger Rectification eine klare, durchsichtige Flüssigkeit dar von angenehmem Geruch, sehr verschieden von dem ursprünglichen Geruch, welchen das Fuselöl nach seiner Sättigung mit Phosgengas besafs. Sein specifisches Gewicht war

0,9144; sein constanter Siedepunct characterisirt es als chemisches Individuum.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0,2480 Grm. Substanz gaben 0,5925 Grm. Kohlensäure und 0,2458 Grm. Wasser.

II. 0,2158 Grm. Substanz gaben 0,5162 Grm. Kohlensäure und 0,2110 Grm. Wasser.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	65,15	65,23
Wasserstoff	11,01	10,87.

Der einfachste atomistische Ausdruck dieser Zahlen ist die Formel :

$$C_{11}\ H_{11}\ O_3,$$

wie sich aus folgender Vergleichung der theoretischen Werthe dieser Formel mit dem Mittel der Versuchszahlen ergiebt :

		Theorie		Mittel d. Vers.
11 Aeq.	Kohlenstoff	66,00	65,34	65,19
11 „	Wasserstoff	11,00	10,89	10,94
3 „	Sauerstoff	24,00	23,77	„
		10,00	100,00.	

Die neue Verbindung ist demnach kohlensaures Amyloxyd *):

$$C_{10}\ H_{11}\ O,\ CO_2.$$

*) Die Entstehung des kohlensauren Amyloxyds in der von Herrn Medlock beschriebenen Reaction schien eine einfache Methode anzudeuten, die kohlensauren Aether im Allgemeinen zu erhalten. Die Chemiker kennen den bemerkenswerthen, aber zur Zeit noch etwas geheimnifsvollen Procefs, mittelst dessen das kohlensaure Aethyloxyd zuerst von Dr. Ettling dargestellt wurde (diese Annalen Bd. XIX. S. 17), nämlich durch die Einwirkung des Kaliums auf Oxalsäure-Aether. Die entsprechende Methylverbindung ist bis jetzt noch nicht erforscht worden. Um zu erfahren, ob das chlorkohlensaure Aethyloxyd und Methyloxyd sich bei der Destillation mit Wasser der Amylverbindung

Hätte die Analyse einen Zweifel über die Natur desselben gelassen, so hätte ihr Verhalten gegen die Alkalien denselben entfernen müssen. Beim Zusammenbringen mit einer alkoholischen Kalilösung entwickelte sich sogleich der erstickende Geruch des Fuselöls, während die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse von kohlensaurem Kali erstarrt.

Das Verhalten des Phosgengases gegen Fuselöl ist der Einwirkung dieses Gases auf Alkohol vollkommen analog. Es bilden sich Chlorwasserstoffsäure und chlorkohlensaures Amyloxyd.

$$\underbrace{C_{10}\ C_{11}\ O,\ HO}_{\text{Fuselöl.}} + \underbrace{2\ CO,\ Cl}_{\text{Phosgengas.}} = H\ Cl + \underbrace{C_{10}\ H_{11}\ O,\ C_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Cl \end{matrix} \right.}_{\begin{matrix}\text{Chlorkohlensaures} \\ \text{Amyloxyd.}\end{matrix}}$$

Diese Verbindung ist aber von sehr unstabiler Natur, bei der Berührung mit Wasser zerfällt sie sogleich in Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure und kohlensaures Amyloxyd.

$$\underbrace{C_{10}\ H_{11}\ O,\ C_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Cl \end{matrix} \right.}_{\text{Chlorkohlensäure-Aether.}} + HO = \underbrace{C_{10}\ H_{11}\ O,\ CO_2}_{\text{Kohlensäure-Aether.}} + H\ Cl + CO_2$$

Die Verwandlung des Chlorkohlensäure-Aethers war offenbar vorzugsweise während des Waschens mit Wasser vor sich gegangen. Bei einer zweiten Darstellung wurde daher das Waschen ganz unterlassen — nichtsdestoweniger zeigten sich

---

analog verhalten, veranlafste ich Herrn Karl Bloxam, die Einwirkung des Wassers auf diese Verbindungen zu studiren. Diese Versuche zeigten, dafs der Chlorkohlensäure-Aether in der That eine ähnliche Zersetzung erleidet, dafs aber die Zersetzung viel zu langsam von Statten geht, um eine bequeme Darstellungsmethode abzugeben. Nach fünf bis sechs Destillationen war stets noch eine beträchtliche Menge Chlorkohlensäure-Aethers unzerlegt. Die Gegenwart einer Base, selbst in geringer Quantität, zerstört die Verbindung vollkommen unter Bildung von Chlorid, Carbonat und Alkohol. Es bleibt noch zu versuchen, ob sich das kohlensaure Chlor-Aethyloxyd nicht leichter zersetzt, wenn man es mit Wasser von höherer Temperatur (unter Druck) behandelt. A. W. Hofmann.

bei der Destillation der mittelst Bleioxyd von Chlorwasserstoffsäure befreiten Flüssigkeit, dieselben Erscheinungen. Augenscheinlich war die zufällige Feuchtigkeit, welche sich nicht ganz vermeiden läfst, sowie das in der Verwandlung des Bleioxyds in Chlorblei erzeugte Wasser hinreichend gewesen, um die Zersetzung zu bewerkstelligen. Demungeachtet ist es wahrscheinlich, dafs das chlorkohlensaure Amyloxyd existirt und sich bei sorgfältigster Ausschliefsung jeder Art von Feuchtigkeit *) darstellen lassen wird. Der durchdringende Geruch des mit Chlorkohlenoxyd gesättigten Fuselöls, welcher mit dem erstickenden Geruche des letzteren nichts gemein hat, wohl aber dem des Chlorkohlensäure-Aethers gleicht, scheint für diese Ansicht zu sprechen, noch mehr aber das Verhalten des rohen Productes gegen Ammoniak. Man weifs, dafs bei der Behandlung von chlorkohlensaurem Aethyloxyd mit Ammoniak der von Dumas mit dem Namen Urethan bezeichnete Körper entsteht, welchen wir jetzt als carbaminsaures Aethyloxyd zu betrachten gewohnt sind. Wird das rohe Product der Einwirkung des Phosgengases auf Fuselöl mit einer alkoholischen Ammoniaklösung vermischt, so bildet sich ein weifser Niederschlag, welcher aus Chlorammonium und einem fettig anzufühlenden, Wallrath ähnlichen Körper besteht. Durch Waschen mit Wasser wird der erstere entfernt, während der letztere im Zustand der Reinheit zurückbleibt. Leider, obgleich mit ziem-

*) Das Chlor- sowohl als das Kohlenoxyd, welches zur Darstellung des Phosgengases gedient hatte, waren sorgfältig mittelst Schwefelsäure getrocknet worden; auch die mit eingeschliffenen Glasstöpseln versehenen Flaschen waren vollkommen trocken und das Fuselöl war absolut wasserfrei; nichtsdestoweniger schied sich das Oel bei der Sättigung in zwei Schichten, von denen die untere eine wässerige Chlorwasserstoffsäurelösung war. Es ist klar, dafs dieses Wasser beim Uebergiefsen des zu sättigenden Fuselöls aus einer Flasche in die andere angezogen worden seyn mufs, und da diese Operation bei *einer* Darstellung 25—30mal wiederholt werden mufste, so läfst sich diefs ohne Schwierigkeit begreifen.

lich beträchtlicher Menge arbeitend, erhielt ich nicht genug von dieser Substanz zu einer Verbrennung, aber ihr Verhalten sowohl, als die Analogie erlauben die Annahme, dafs sie das Urethan der Amylreihe war, entstanden durch die Einwirkung des Ammoniaks auf eine kleine Menge unzersetzten chlorkohlensauren Amyloxyds. Gegen diese Annahme läfst sich der Einwurf machen, dafs sich das Urethan, wie neuere Versuche von Cahours gezeigt haben, ebenfalls durch die Einwirkung des Ammoniaks auf kohlensaures Aethyloxyd erhalten läfst. In ersterem Falle aber konnte das kohlensaure Amyloxyd nicht zur Bildung des weifsen Körpers Veranlassung gegeben haben, denn ich habe diese Verbindung vergeblich mit wässeriger sowohl als alkoholischer Ammoniaklösung in Berührung gelassen, es erfolgte, selbst nach Wochen, keine Einwirkung.

Die Existenz des chlorkohlensauren Amyloxyds ist indessen durch die angeführten Versuche keineswegs festgestellt und ich gedenke dieselben wieder aufzunehmen, sobald das Wetter die Darstellung grofser Mengen von Phosgengas gestattet.

Schwefelcyanamyl.

Das Interesse, welches die Schwefelcyanverbindungen des Aethyls und Methyls darbieten, ist neuerdings durch die von Dr. Muspratt *) beobachtete Verwandlung derselben in Aethyl- und Methylunterschwefelsäure gesteigert worden.

In Folgendem gebe ich meine Versuche über die entsprechenden Amylverbindungen, welche schon im verflossenen Sommersemester angestellt worden, lange ehe ich durch eine Notiz im Journal de Pharmacie erfuhr, dafs Herr Henry in Frankreich eine Arbeit über denselben Gegenstand unternommen hatte.

*) Diese Annalen Bd. LXV. S. 251.

Die Darstellung des Schwefelcyanamyls ist der der entsprechenden Methyl - und Aethylverbindungen analog. Eine innige Mischung von zwei Theilen amylschwefelsauren Kalks und einem Theile Schwefelcyankaliums wurden in einer Retorte von dem doppelten Rauminhalte der Destillation unterworfen *). Beim Erwärmen destillirt eine kleine Menge Wassers von höchst eigenthümlichem Geruche und bei gesteigerter Temperatur geht eine beträchtliche Quantität eines gelben Oeles über, welches denselben Geruch besitzt. Dieses Oel ist Schwefelcyanamyl. Zur Reinigung wird es mit Wasser destillirt, alsdann mit der Pipette abgehoben und mittelst Chlorcalcium getrocknet. Es hält die letzten Spuren von Wasser mit grofser Hartnäckigkeit zurück — das wasserfreie Oel enthält eine grofse Menge Chlorcalcium in Auflösung, von dem es durch Destillation befreit werden mufs.

Das wasserfreie Schwefelcyanamyl begann bei den ersten Destillationen bei 150° zu sieden, der Siedepunct stieg aber bald auf 195°, bei welcher Temperatur der gröfsere Theil der Substanz überging. Bei der Rectification dieses letzteren Productes wurde ein constanter Siedepunct bei 197° erhalten. Die folgenden Analysen wurden mit einem bei dieser Temperatur siedenden Oele dargestellt.

I. 0,2816 Grm. Schwefelcyanamyl, mit Kupferoxyd und vorgelegtem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,5748 Grm. Kohlensäure und 0,2280 Grm. Wasser.

II. 0,2894 Grm. Schwefelcyanamyl gaben 0,5914 Grm. Kohlensäure und 0,2320 Grm. Wasser.

III. 0,3195 Grm. Schwefelcyanamyl, mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,5525 Grm. Ammoniumplatinchlorid.

In Procenten :

---

*) Um starkes Aufschwellen zu vermeiden, wende man die Salze möglichst trocken an.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	55,66	55,73	„
Wasserstoff	8,99	8,90	„
Stickstoff	„	„	10,84.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$C_{12}\ H_{11}\ N\ S_2 = C_{10}\ H_{11}\ Cy\ S_2,$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt :

		Theorie		Mittel der Versuche
12 Aeq.	Kohlenstoff	72	55,81	55,69
11 „	Wasserstoff	11	8,52	8,95
1 „	Stickstoff	14	10,85	10,84
2 „	Schwefel	32	24,82	„
1 „	Schwefelcyanamyl	129	100,00.	

Das reine Schwefelcyanamyl ist eine ölige Flüssigkeit von lichtgelber Farbe, welche beim Aufbewahren sich dunkel färbt. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether; durch Wasser, worin es beinahe unlöslich ist, wird es aus der Alkohol- und Aetherlösung wieder abgeschieden. Der Siedepunct dieses Körpers liegt genau bei 197°, welche Temperatur ziemlich mit derjenigen übereinstimmt, welche sich aus dem von Cahours *) beobachteten Siedepuncte des Schwefelcyanäthyls berechnet.

$$146° + 3 \cdot 19 = 203.$$

Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefelcyanamyl.

Gleiche Theile Schwefelcyanamyl und mäfsig concentrirte Salpetersäure wurden gemischt und nachdem die erste stürmische Reaction vorüber war, bei einer gelinden Wärme destillirt. Um die Reaction zu vollenden, hat man von Zeit zu Zeit etwas Salpetersäure hinzuzufügen und das Destillat in die Retorte zurück

*) Diese Annalen Bd. LXI. S. 91.

zu gieſsen, bis die letzten Spuren von Schwefelcyanamyl verschwunden sind. Im Verlaufe der Destillation entwickeln sich reichliche Mengen Kohlensäure, Stickstoff, Stickstoffoxyd und salpetrige Säure und die Flüssigkeit enthält Schwefelsäure, deren Quantität jedoch mit der Stärke der angewandten Salpetersäure sich ändert; mäfsig concentrirte Salpetersäure erzeugt nur eine geringe Menge Schwefelsäure. — Dampft man die Flüssigkeit, nachdem die Reaction vorüber ist, auf dem Wasserbade ab, so bleibt nach Vertreibung der Salpetersäure eine rothe Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch und brennendem Geschmack zurück. Diese Flüssigkeit löst sich im Wasser mit Leichtigkeit; wenn man die wässerige Lösung nochmals auf dem Wasserbade eindampft, so wird hierdurch die letzte Spur von Salpetersäure entfernt und die zurückbleibende Substanz ist beinahe farblos.

Um diese Säure im Zustand der Reinheit zu erhalten, stellte ich das Bleisalz dar, durch Sättigung der wässerigen Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd. Eine Lösung des krystallisirten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach der Trennung des Schwefelbleis auf dem Wasserbade verdampft, hinterläfst die Säure als eine klare farblose Flüssigkeit, welche im leeren Raume über Schwefelsäure allmählig zu einer körnigen Krystallmasse erstarrt, die aber, in Berührung mit der Luft, sehr rasch Feuchtigkeit anzieht und sich verflüssigt.

Amylunterschwefelsäure, denn dieſs ist die in Rede stehende Säure, läfst sich nicht ohne Zersetzung erwärmen. Sie verkohlt unter Entwicklung eines sehr widrigen Geruches. Ihre Formel, wie sie sich aus der Analyse verschiedener Salze ergiebt, ist :

$$H, C_{10} H_{11} S_2 O_6$$

und gestattet eine Einsicht in die Umbildungsweise des Schwefelcyanamyls. Das Schwefelcyan zerlegt sich, indem der Schwefel durch Salpetersäure oxydirt wird, während das Cyan in der Form von Kohlensäure und Stickstoff entweicht.

$$\underbrace{C_{12}\,H_{11}\,NS_2}_{\text{Schwefelcyanamyl.}} + HO + O_6 = \underbrace{H\,C_{10}\,H_{11}\,S_2\,O_6}_{\text{Amylunterschwefelsäure.}} + N + 2\,CO_2$$

Der Amylunterschwefelsäure correspondirt die Aethyl- und Methylunterschwefelsäure *), welche vor Kurzem von Dr. Muspratt in analogen Reactionen erhalten wurden; die letztere war bekanntlich schon früher von Dr. Kolbe **) als ein Umwandlungsproduct der Chlorkohlenunterschwefelsäure unter dem Einflusse des galvanischen Stromes aufgefunden worden.

Methylunterschwefelsäure	$H, C_2\ H_3\ S_2\ O_6$
Aethylunterschwefelsäure	$H, C_4\ H_5\ S_2\ O_6$
Amylunterschwefelsäure	$H, C_{10}\ H_{11}\ S_2\ O_6$.

Ich habe die Verbindung der Amylunterschwefelsäure mit Barium, Kupfer und Blei untersucht.

Amylunterschwefelsaurer Baryt.

Dieses Salz wird durch Sättigung der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Baryt erhalten. Die auf dem Wasserbade verdampfte Flüssigkeit liefert Krystalle, die sowohl im Wasser als auch im Alkohol aufserordentlich löslich sind. Besser ausgebildete Krystalle können nur durch freiwilliges Verdampfen der wässerigen Lösung erhalten werden. Es schiefsen alsdann perlenglänzende Schuppen an.

I. 0,4880 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0,4915 Grm. Kohlensäure = 27,46 pC. Kohlenstoff und 0,2295 Grm. Wasser = 5,22 pC. Wasserstoff.

II. 0,3015 Grm. Substanz gaben 0,1599 Grm. schwefelsauren Baryt = 31,11 pC. Barium.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$Ba, C_{10}\ H_{11}\ S_2\ O_6,$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt :

---

*) Dese Annalen Bd. LXV. S. 251.

**) Ebendaselbst Bd. LIV. S. 174.

			Theorie		Versuche
10	Aeq.	Kohlenstoff	60,00	27,31	27,46
11	„	Wasserstoff	11,00	5,00	5,22
2	„	Schwefel	32,00	14,56	„
6	„	Sauerstoff	48,00	21,88	„
1	„	Barium	68,64	31,25	31,11
1	„	amylunterschwefels. Baryt	219,64	100,00.	

Das Salz ist wasserfrei; ich habe den Wassergehalt bestimmt, welcher bei 100° weggeht; er ist viel geringer, als einem Aequivalent entsprechen würde *).

Amylunterschwefelsaures Kupferoxyd.

Dieses Salz läfst sich nur mit Schwierigkeit in Krystallen erhalten. Man bereitet eine Lösung des Salzes durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Kupferoxyd, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit absolutem

*) Die von Herrn Medlock dargestellte Säure ist offenbar mit der von Gerathewohl und Erdmann (Erdmann's Journal Bd. XXXIV. S. 447) durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Amylmercaptan erhaltenen Säure identisch, obgleich diese beiden Chemiker eine verschiedene Formel für ihre Verbindung aufstellten. Die für das Barytsalz gegebene Formel :

$$Ba, C_{10} H_{11} S_2 O_5, HO = Ba, C_{10} H_{12} S_2 O_6$$

unterscheidet sich von Herrn Medlock's Formel :

$$Ba, C_{10} H_{11} S_2 O_6$$

nur durch 1 Aeq. Wasserstoff. Allein in vier Wasserstoffbestimmungen stellte sich ein Verlust heraus, welcher zwischen 0,2 pC. und 0,4 pC. schwankte, während doch fast alle Analysen einen kleinen Ueberschufs gaben. Ein ähnlicher Einwand läfst sich gegen die Analyse verschiedener Salze der durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Aethylmercaptan dargestellten Säure erheben. Es wäre von Interesse, die Analyse der Barytverbindung zu wiederholen, auf welche sich die für diese Säure angenommene Formel :

$$H, C_4 H_5 S_2 O_5$$

stützt. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs sich die Ansicht des Herrn Gerhard hinsichtlich dieser Säure bestätigen wird.

A. W. Hofmann.

Alkohol aus. Die filtrirte Lösung liefert bei freiwilliger Verdunstung in engen Gefäfsen krystallinische Blättchen.

I. 0,4960 Grm. Salz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,5936 Grm. Kohlensäure = 32,63 pC. Kohlenstoff und 0,2754 Grm. Wasser = 6,16 pC. Wasserstoff.

II. 0,3970 Grm. Substanz hinterliefsen 0,0863 Grm. Kupferoxyd = 17,33 pC. Kupfer.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$Cu, C_{10} H_{11} S_2 O_6,$$

wie folgende Berechnung zeigt :

		Theorie		Vers.
10 Aeq.	Kohlenstoff	60,00	32,84	32,64
11 »	Wasserstoff	11,00	6,02	6,16
2 »	Schwefel	32,00	17,52	»
6 »	Sauerstoff	48,00	26,29	»
1 »	Kupfer	31,66	17,33	17,33
1 »	amylunterschwefels. Kupfer	182,66	100,00.	

Dieses Salz enthält kein Krystallwasser.

Amylunterschwefelsaures Bleioxyd.

Es wird wie die beiden vorhergehenden Salze dargestellt. Die wässerige Lösung schiefst bei freiwilligem Verdampfen in seidigen Nadeln an, welche aufserordentlich löslich sind. Beim Erhitzen entwickeln diese Krystalle einen höchst widerlichen Geruch, während Schwefelblei zurückbleibt.

I. 0,5690 Grm. Salz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,4936 Grm. Kohlensäure = 23,65 pC. Kohlenstoff und 0,2168 Grm. Wasser = 4,23 pC. Wasserstoff.

II. 0,3340 Grm. Substanz gaben 0,1986 Grm. Schwefelsäureblei = 40,63 pC. Blei.

Diese Versuche entsprechen der Formel :

$$Pb, C_{10} H_{11} S_2 O_6.$$

			Theorie		Versuch
10	Aeq.	Kohlenstoff	60,00	23,57	23,65
11	„	Wasserstoff	11,00	4,32	4,23
2	„	Schwefel	32,00	12,57	„
6	„	Sauerstoff	48,00	18,85	„
1	„	Blei	103,56	40,68	40,63
1	„	Amylunterschwefelsaures Blei	254,56	100,00.	

Dieses Salz ist ebenfalls wasserfrei.

Zum Schlusse folgende Uebersicht der von mir untersuchten Verbindungen der Amylunterschwefelsäure:

Barytsalz $Ba, C_{10} H_{11} S_2 O_6$

Kupfersalz $Cu, C_{10} H_{11} S_2 O_6$

Bleisalz $Pb, C_{10} H_{11} S_2 O_6$.

Ich bereitete noch verschiedene Glieder der Amylreihe, enthalte mich aber aller Details, da deren Analyse noch nicht vollendet ist. Nur diefs sey noch bemerkt, dafs ich das Verhalten des Kaliums gegen Cyanamyl und die Einwirkung des Chlorzinks auf Fuselöl studirt habe. In dem ersteren Processe bildet sich neben gasförmigen Producten eine schöne organische Base, welche dem Kyanethin correspondirt; in dem letzteren habe ich aufser der flüssigen Kohlenwasserstoffsäure des Herrn Balard einen gasförmigen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases erhalten, welcher früher nicht beobachtet wurde.

Eine ausführliche Beschreibung dieser Verbindungen werde ich der Gesellschaft demnächst vorlegen.

Ich schliefse diese Mittheilung mit dem Ausdruck des lebhaftesten Dankes, den ich Herrn Professor Hofmann schulde für seinen Rath und seine Hülfe bei Anstellung der beschriebenen Versuche.

Untersuchungen über die Einwirkung einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf einige organische Substanzen;

von *A. Cahours* *).

Einwirkung auf salicylsaures Methyloxyd. Läfst man salicylsaures Methyloxyd tropfenweise in eine Mischung von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure fallen, wobei man für gute Abkühlung sorgt, so erhält man eine tief orangengelbe durchsichtige Flüssigkeit. Sobald ein Tropfen salicylsaures Methyloxyd sich nicht mehr lösen will, setzt man noch wenig Salpeter-Schwefelsäure zu, rührt um und überläfst die Mischung einige Minuten sich selbst. Setzt man hierauf das 7—8fache Volum Wasser zu, so scheidet sich eine hellgelbe, feste Substanz ab, die selbst in kochendem Wasser unlöslich ist, in kochendem Alkohol dagegen sich reichlich löst und beim Erkalten fast vollständig, in sehr schwach gelblichen Schüppchen sich ausscheidet, die nach wiederholten Krystallisationen fast ganz farblos sind.

Das so erhaltene binitrosalicylsaure Methyloxyd ist schwerer als Wasser, schmilzt zwischen 124 und 125° zu einer hellgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer faserigen Masse erstarrt. Bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt es sich vollständig in der Form von dünnen, glänzenden Blättchen, bei raschem Erhitzen verpufft es und hinterläfst einen starken kohligen Rückstand.

Gegen Alkalien verhält es sich wie eine Säure; es löst sich in der Kälte darin auf und giebt beim Verdampfen krystallisirbare Salze. Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gelinder

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. XXV. 1. Eine kurze Mittheilung über das Folgende findet sich schon in diesen Annalen Bd. LXIV. S. 396.

Wärme auf und ein Zusatz von Wasser fällt es wieder unverändert daraus. Erhitzt man die Lösung statt auf 40 bis auf 75 oder 80°, so tritt eine lebhafte Reaction ein, es entweicht Kohlensäure und die Flüssigkeit nimmt eine rothe Färbung an. Ein Zusatz von Wasser macht die Flüssigkeit trübe und beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln ab, die sich sowohl in kochendem Wasser als Alkohol lösen und beim Erkalten sich wieder in gleicher Weise abscheiden. War dagegen die Temperatur über 100° gestiegen, so tritt eine andere Zersetzung ein; es entwickelt sich neben Kohlensäure auch schweflige Säure, die Mischung schwärzt sich und Wasser scheidet nun braune Flocken ab.

Rauchende Salpetersäure löst bei 30—40° binitrosalicylsaures Methyloxyd ohne Veränderung auf, indem es durch Wasser wieder abgeschieden wird; fortgesetztes Kochen mit Salpetersäure verwandelt es in Pikrinsäure. In kochender Salzsäure löst es sich nicht mehr als in reinem Wasser auf. Königswasser löst es in gelinder Wärme und beim Erkalten scheidet sich die Substanz in feinen, schwach gelblichen Nadeln ab. Die Analyse gab:

	berechnet	gefunden			
C_6	39,66	39,57	39,37	39,51	39,43
H_6	2,48	2,54	2,62	2,46	2,54
N_2	11,57	11,47	„	11,76	„
O_{14}	46,29	„	„	„	„
	100,00.				

Aufser den Verbindungen mit Alkalien lassen sich auch durch doppelte Zersetzung solche mit Bleioxyd, Silberoxyd und Kupferoxyd darstellen. Nennt man demnach das normale salicylsaure Methyloxyd *Gaultheriasäure*, so mufs man diese Verbindung *Binitro-Gaultheriasäure* nennen.

Ammoniaksalz. Man löst das vorhergehende Product in einem kleinen Ueberschufs von kaustischem Ammoniak in der

Wärme und läfst langsam erkalten, wobei sich gelbe, durchsichtige Nadeln abscheiden, die in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich sind. Eine hinzugesetzte Säure scheidet die Säure unverändert ab. - Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden	
C_{16}	37,07	36,92	37,02
H_9	3,47	3,41	3,53
N_3	16,21	16,02	„
O_{14}	43,25	„	„
	100,00.		

Die rationelle Formel ist : $C_{16}\ H_5\ N_2\ O_{13}$, $N\ H_3$, HO.

Silbersalz. Man giefst eine Silberlösung zu einer verdünnten Lösung des vorhergehenden Salzes, wäscht das niederfallende schöngelbe Pulver mit Wasser aus und trocknet es im leeren Raum.

	berechnet	gefunden
C_{16}	27,50	27,15
H_5	1,43	1,37
N_2	8,02	„
O_{14}	32,11	„
Ag	30,94	31,24
	100,00.	

Binitro-Salicylsäure. In einer verdünnten Kalilösung löst sich binitro-salicylsaures Methyloxyd ohne Zersetzung auf; in einer concentrirten Kalilauge tritt dagegen beim Kochen nach einigen Minuten eine Zersetzung ein, als deren Product man ein schwer lösliches, prächtig rothes Salz in feinen Nadeln, die um einen Mittelpunct gruppirt sind, erhält. In verdünnter kochender Salpetersäure nimmt dasselbe eine hellgelbe Farbe an und löst sich, im Falle genug Wasser vorhanden ist, vollständig auf. Beim Erkalten scheidet sich ein schön gelbes, krystallinisches, dem chromsauren Bleioxyd ähnliches Pulver ab, das ich lange Zeit für die Säure des rothen Kalisalzes gehalten habe.

Das gelbe Pulver läfst sich durch Auswaschen mit kaltem Wasser, worin es nur wenig löslich ist, leicht reinigen; es besafs bei verschiedenen Bereitungen dieselben Eigenschaften und gab bei der Analyse übereinstimmende Resultate, die sich indessen mit der Formel des binitro-salicylsauren Methyloxyds in keine Uebereinstimmung bringen liefsen. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt stimmt genau mit dem der Kohlenstickstoffsäure überein, wefshalb ich früher angegeben habe, dafs diese Säure sich bei dieser Reaction bilde; doch überzeugte ich mich bald durch Stickstoffbestimmungen, dafs diese Annahme falsch war, indem der Stickstoffgehalt dieses Products 8 pC. weniger beträgt. Weitere Versuche belehrten mich, dafs es ein Kalisalz war, das sich von dem rothen Salze dadurch unterscheidet, dafs es nur halb soviel Basis enthält als dieses.

Behandelt man das rothe oder das gelbe Salz dagegen mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt nicht über 50°, so entsteht auf Zusatz von Wasser ein Niederschlag, der sich in kochendem Wasser leicht löst und sich in seidenartigen, dem Caffein ähnlichen Nadeln abscheidet, oder auch in harten Prismen.

Diese Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei nicht sehr hoher Temperatur und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie eine kirschenrothe Farbe. Concentrirte Salpetersäure zersetzt sie beim Kochen vollständig in Kohlenstickstoffsäure. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure über 100° tritt Verkohlung ein.

Mit Kali, Natron und Ammoniak bildet sie wenig lösliche, krystallisirbare Salze, die sehr schön gefärbt sind; ihr Blei- und Silbersalz ist ebenfalls sehr wenig löslich.

	berechnet	gefunden		
C_{14}	36,84	36,78	36,72	36,92
H_4	1,75	1,84	1,81	1,89
N_2	12,28	12,15	„	12,35
O_{14}	49,13	„	„	„
	100,00.			

Diese Formel unterscheidet sich von der der Salicylsäure durch 2 (NO_4), die an der Stelle von 2 H sich befinden.

Kalisalz, rothes. Die Darstellung dieses Salzes ist schon im Vorhergehenden beschrieben worden. Man reinigt es durch wiederholte Krystallisationen, wodurch man es von rother, dem doppeltchromsauren Kali ähnlicher Farbe und sammtartigem Aussehen erhält. Auf glühende Kohlen geworfen verpufft es heftig.

	berechnet	gefunden		
C_{14}	26,83	26,19	26,05	26,22
H_3	0,95	1,09	1,02	1,07
N_2	8,95	9,05	„	„
O_{13}	33,22	„	„	„
2 KO	30,05	„	„	„
	100,00.			

Kalisalz, gelbes, wird auf die im Vorhergehenden angeführte Weise erhalten. Auf glühenden Kohlen verpufft es schwächer als das rothe Salz.

	berechnet	gefunden			
C_{14}	31,58	31,30	31,26	31,27	31,46
H_3	1,13	1,10	1,12	1,27	1,21
N_2	10,53	10,24	„	10,42	„
O_{13}	39,10	„	„	„	„
KO	17,66	17,46	„	„	„
	100,00.				

Ammoniaksalz erhält man durch Auflösen der Binitro-Salicylsäure in Ammoniak und Verdampfen der Flüssigkeit in kleinen, schön gelben Nadeln.

	berechnet	gefunden
C_{14}	34,28	34,46
H_7	2,85	2,78
N_3	17,14	17,38
O_{14}	45,73	„
	100,00.	

Das *Barytsalz* erhält man als orangegelben Niederschlag; das *Natronsalz* ist viel löslicher als das Kalisalz; es bildet gelbe seideglänzende Nadeln.

Das *Silbersalz* scheidet sich nach dem Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in einer verdünnten warmen Lösung von Binitrosalicylsäure, beim Erkalten der Flüssigkeit in kleinen Körnern ab.

	berechnet	gefunden
C_{14}	25,07	24,89
H_3	0,89	1,14
Ag	32,24	32,00
N_2	8,36	»
O_{14}	33,44	»
	100,00.	

Binitrosalicyläther. Die Binitrosalicylsäure ätherificirt sich mit grofser Leichtigkeit, wenn man durch ihre Lösung in absolutem Alkohol bei der Kochhitze einen Strom von trocknem Salzsäuregas leitet. Nachdem man durch gelindes Kochen die Flüssigkeit auf die Hälfte ihres Volums gebracht hat, fällt man auf Zusatz von Wasser ein schweres Oel, das bald fest wird. Man wäscht es mit Wasser und löst es in kochendem Alkohol, der beim Abkühlen und Verdunsten kleine glänzende Tafeln absetzt, die der entsprechenden Methylverbindung ähnlich sehen. Dieser Körper schmilzt schon bei wenig erhöhter Temperatur und erstarrt beim Erkalten zu einer faserigen Masse. Hat man die Säure einige Minuten lang im Schmelzen erhalten, so bleibt sie lange Zeit flüssig und wird beim Erkalten harzartig.

Mit Kali, Natron und Ammoniak bildet sie ähnliche krystallisirbare Verbindungen, wie der entsprechende Methyläther.

	berechnet	gefunden	
C_{16}	42,19	42,30	42,11
H_8	3,12	3,21	3,20
N_2	10,94	10,76	»
O_{14}	43,75	»	»
	100,00.		

Es ist erwähnt worden, dafs man durch Auflösen des bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf salicylsaures Methyloxyd erhaltenen Productes in kochendem Alkohol beim Erkalten gelbliche Krystalle von Binitrosalicyl-Methyläther erhält. Beim Verdunsten der Mutterlauge derselben scheidet sich eine gut krystallisirte Verbindung ab, die man durch Auflösen in wenig kaltem Alkohol und freiwilliges Verdunsten rein erhält. Sie stellt gelbliche, durchsichtige Tafeln von folgender Zusammensetzung dar:

	berechnet	gefunden	
C_{16}	33,45	33,07	32,91
H_5	1,74	1,63	1,60
N_3	14,63	15,19	„
O_{18}	50,18	„	„
	100,00.		

Es wäre diefs demnach, wie man sieht, salicylsaures Methyloxyd, worin an der Stelle von 3 Aeq. Wasserstoff 3 Aeq. Untersalpetersäure enthalten sind. Dieser Körper ist indessen stets von Kohlenstickstoffsäure begleitet.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure und von Salpeter-Schwefelsäure auf Anisylsäure. Anisylsäure löst sich bei gelinder Wärme leicht in rauchender Salpetersäure und auf Zusatz von Wasser fallen gelbe Flocken, welche getrocknet und gereinigt die Zusammensetzung der Nitranisylsäure besitzen.

Kocht man dagegen die Lösung in Salpetersäure, so entweicht Kohlensäure und im Rückstande bleiben zwei Substanzen, deren eine in Alkalien löslich ist und die Zusammensetzung der Kohlenstickstoffsäure besitzt. Der zweite darin unlösliche Körper wird selbst von kochendem Wasser fast nicht aufgenommen, löst sich dagegen in kochendem Alkohol oder Aether ziemlich gut und scheidet sich beim Erkalten in langen glänzenden Nadeln von schwach gelber Farbe ab, welche bei 85—86° schmel-

zen. Beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre sublimirt die Substanz in zarten Nadeln. Ihre Zusammensetzung ist:

	berechnet	gefunden	
C_{14}	42,42	42,27	42,13
H_6	3,03	3,00	3,06
N_2	14,14	14,24	„
O_{10}	40,41	„	„
	100,00.		

Diese Substanz besitzt, wie man sieht, die Zusammensetzung des Binitranisols und ich habe mich durch Darstellung dieser Verbindung aus Anisol mit Salpetersäure überzeugt, dafs sie auch die Eigenschaften derselben theilt. Durch verdünnte Kalilauge wird diese Substanz beim Kochen nicht verändert, von concentrirter erst bei lange fortgesetztem Kochen. Eine alkoholische Kalilösung greift sie bei dem Kochpunct rasch an, wobei ein in langen Nadeln von hellgelber Farbe krystallisirendes Kalisalz entsteht, das in Wasser wenig löslich ist. Dieses Salz giebt beim Zersetzen mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure eine in Wasser wenig lösliche, in Alkohol und Aether lösliche Substanz, welche sich beim Verdunsten in langen Blättchen von heller Farbe aus diesen Lösungen abscheidet. Mit Kali, Natron, Baryt bildet sie lösliche, gut krystallisirte Salze; das Ammoniaksalz erhält man in langen Nadeln, von schön gelber Farbe.

Die Zusammensetzung dieser Substanz ist:

	berechnet	gefunden	
C_{12}	39,13	39,04	39,31
H_4	2,19	2,09	2,26
N_2	15,21	15,10	„
O_{10}	43,47	„	„
	100,00.		

Diefs ist die Formel der Nitrophenessäure Laurent's.

Die vollkommene Isomerie, welche zwischen dem salicylsauren Methyloxyd und der Anisylsäure stattfindet, mufste mich

natürlich dazu führen, auch letzteren Körper der Einwirkung der Salpeter-Schwefelsäure zu unterwerfen, wobei indessen vollkommen verschiedene Producte entstehen.

Anisylsäure löst sich bei gelinder Wärme leicht und ohne Färbung in Salpeter-Schwefelsäure auf; bei stärkerem Erhitzen tritt eine reichliche Gasentwickelung ein, worunter sich Kohlensäure befindet. Man fährt mit dem Erhitzen fort, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, worauf in der Ruhe sich zwei Schichten abscheiden, deren obere ölartig ist und beim Erkalten fest wird. Zur Isolirung des entstandenen Products vermischt man die erkaltete Flüssigkeit mit vielem Wasser, wobei sogleich ein schweres Oel sich absetzt, das bald zu einer hellgelben Masse gesteht. Zur vollständigen Umwandlung bedarf man für 1 Thl. Anisylsäure etwa 15 Thle. Salpeter-Schwefelsäure.

Das hierbei entstandene Product ist in Wasser vollkommen unlöslich, Alkohol löst es in der Wärme reichlich und setzt es beim Erkalten grofsentheils ab. In einer Mischung von Alkohol und Aether löst es sich noch besser und beim freiwilligen Verdampfen bleiben schwach gelbe, sehr glänzende Tafeln zurück. Auch die ätherische Lösung hinterläfst es beim freiwilligen Verdunsten in kaum gefärbten rhombischen Tafeln. Es schmilzt bei 58—60° und läfst sich ohne Zersetzung sublimiren. Concentrirte Salpetersäure löst es in der Wärme ohne Zersetzung und setzt es beim Erkalten in Krystallen ab. Auch concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Veränderung auf. Seine Zusammensetzung ist :

	berechnet	gefunden			
C_{14}	34,57	34,54	34,19	34,45	34,47
H_5	2,05	2,12	1,97	2,06	2,15
N_3	17,28	17,33	„	17,25	„
O_{14}	46,10	„	„	„	„
	100,00.				

Dieser Körper ist demnach *Trinitranisol*, das ich auch durch Behandlung von Anisol mit Salpeter-Schwefelsäure mit gleichen Eigenschaften dargestellt habe.

Bei der Behandlung von Trinitranisol mit verdünnter Kalilauge oder concentrirter Ammoniakflüssigkeit löst es sich nicht auf und erleidet selbst beim Kochen keine Veränderung. In Kalilauge von mittlerer Concentration färbt es sich zuerst bräunlichroth und zersetzt sich nach einigen Minuten beim Kochen vollständig. Es entsteht hierbei eine stickstoffhaltige Säure, deren Kalisalz in kaltem Wasser kaum löslich ist. Setzt man zu dem Rückstande soviel Wasser hinzu, dafs beim Kochen sich Alles löst, so scheiden sich beim Erkalten kastanienbraune Nadeln aus, welche eine Länge von mehreren Centimetern annehmen können. Behandelt man dieses Kalisalz mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme, so scheidet sich beim Erkalten die Säure desselben in sehr glänzenden gelben Nadeln aus, welche durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren sich leicht reinigen lassen. In reinem Zustande besitzt die Säure folgende Eigenschaften:

Sie ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser sehr leicht löslich; Alkohol und Aether lösen sie leicht auf und beim freiwilligen Verdunsten der letzteren Flüssigkeit bleiben harte, sehr glänzende prismatische Krystalle zurück. Rauchende Salpetersäure löst sie leicht auf, ohne sie, wie es scheint, beim Kochen zu verändern. In sehr verdünnter Kalilauge löst sie sich beim Kochen auf und das gebildete Salz scheidet sich beim Erkalten fast vollständig aus. Das Natronsalz dieser Säure ist dagegen weit löslicher und erscheint in der Form goldgelber Nadeln. Das Ammoniaksalz bildet lange, orangenfarbene, wenig lösliche Nadeln. Die Säure löst auch Silberoxyd auf und beim Verdampfen scheidet sich das Salz in feinen, orangegelben Nadeln aus. Mit Strontian und Baryt erhält man feine, seidenglänzende, schöngelbe Nadeln, die wenig löslich sind.

	berechnet	gefunden			
C_{12}	31,44	31,20	31,45	31,21	31,29
H_3	1,31	1,36	1,19	1,40	1,30
N_3	18,34	18,34	»	18,46	»
O_{14}	48,91	»	»	»	»
	100,00.				

Diefs ist genau die Formel der Kohlenstickstoffsäure. Da aber obige Säure in der Krystallform, dem Schmelzpunct, der Löslichkeit und anderen Eigenschaften einiger Salze von dieser abweicht, so betrachte ich dieselbe als eine damit nur isomere Säure und schlage für sie den Namen *Pikranissäure* vor.

Pikranissaures Kali. Die langen Nadeln dieses Salzes sind kastanienbraun und zeigen in gewissen Lagen einen Metallglanz.

Zwei Bestimmungen gaben 17,67 und 17,64 pC. Kali; die Formel : C_{14} H_2 N_3 O_{13}, KO verlangt 17,63 pC. Kali.

Barytsalz. Dasselbe gab bei der Analyse 25,65 pC. BaO; die Formel : C_{14} H_2 N_3 O_{13}, BaO verlangt 25,84 pC. BaO.

Das *Ammoniaksalz* erhält man beim Erkalten der Lösung in Ammoniak bald von gelber, bald von schön rother Farbe; beide besitzen dieselbe Zusammensetzung und beim Umkrystallisiren geht zuweilen das eine Salz in das andere über.

	berechnet	gefunden	
C_{12}	29,27	29,30	29,35
H_6	2,43	2,49	2,45
N_4	22,76	22,86	22,89
O_{14}	45,54	»	»
	100,00.		

Die mit Salicylsäure homologe Anisylsäure widersteht daher, obgleich länger als diese, doch nicht über eine gewisse Gränze der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure, oder der Salpeter-Schwefelsäure. Ein Theil derselben erleidet eine wahre Verbrennung unter Entwickelung von Kohlensäure, während das übrigbleibende Anisol, gegen Abgabe von Wasserstoff, eine gewisse Menge von Untersalpetersäure aufnimmt.

Einwirkung der Salpeter-Schwefelsäure auf Benzoësäure. Erhitzt man die Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf 50—60° und wirft geschmolzene Benzoësäure in kleinen Stücken hinein, so giebt sich sogleich durch eine schwache Gasentwickelung eine Reaction zu erkennen und die Benzoësäure löst sich auf. Nachdem die Lösung vollständig stattgefunden hat, erwärmt man gelinde, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt und gießt Wasser hinzu, nachdem sie erkaltet ist: es scheiden sich gelbe Flocken ab, die beim Waschen weiß werden. Man preßt sie zwischen Papier und löst sie in kochendem Alkohol, woraus sich beim Erkalten kleine, glänzende Krystalle abscheiden, die nach 1 oder 2 Krystallisationen rein sind.

Die so dargestellte *Binitrobenzoësäure* zeigt sich bald in glänzenden Blättchen, bald in kurzen Prismen, je nach den Umständen der Krystallisation. Sie schmilzt bei wenig erhöhter Temperatur und läßt sich ohne Veränderung sublimiren. Kaltes Wasser löst nur Spuren davon auf, beim Kochen mehr und die erkaltende Flüssigkeit scheidet dünne Nadeln ab. In Alkohol und Aether ist sie ziemlich leicht löslich, besonders in der Wärme. In warmer Salpetersäure löst sie sich in bedeutender Menge auf und scheidet sich bei langsamem Erkalten in harten glänzenden Krystallen aus. Concentrirte Schwefelsäure löst sie bei gelinder Wärme auf und zersetzt sie bei höherer Temperatur.

Mit Kali, Natron und Ammoniak bildet sie lösliche und krystallisirbare Salze. Das Blei- und Silbersalz sind wenig löslich. Die Säure gab bei der Analyse:

	berechnet	gefunden				
C_{14}	39,56	39,53	39,80	39,60	39,27	39,38
H_4	1,88	2,03	2,09	1,95	1,94	2,08
N_2	13,34	13,22	„	13,51	„	„
O_{12}	45,22	„	„	„	„	„
	100,00.					

Um das Aequivalent der Säure zu bestimmen, habe ich das Silbersalz durch doppelte Zersetzung aus dem Ammoniaksalz dargestellt; es ist ein weifses Pulver, das im leeren Raum getrocknet wurde. Eine Bestimmung ergab darin 33,81 pC. Silber; eine zweite 33,61; das Mittel beider Bestimmungen giebt das Atomgewicht: 2550,4; die Formel: C_{14} H_2 N_2 O_{11} für die wasserfreie Säure giebt dasselbe 2541,5. Diese neue Säure unterscheidet sich demnach von der Benzoësäure dadurch, dafs 2 (NO_4) an der Stelle von H_2 sich befinden.

Das *Ammoniaksalz* dieser Säure erhält man durch Auflösen derselben in Ammoniak, beim Concentriren der Flüssigkeit in feinen Nadeln, die nach dem Trocknen Seidenglanz besitzen. Es löst sich leicht in Wasser, besonders in warmem.

	berechnet	gefunden	
C_{14}	36,68	36,44	36,65
H_2	3,06	3,15	3,13
N_2	18,34	18,52	»
O_{11}	41,92	»	»
	100,00.		

Den Aether dieser Säure erhält man leicht, wenn man in Alkohol in der Wärme bis zur Sättigung Binitrobenzoësäure auflöst; nach einiger Zeit scheidet sich ein Oel aus, dessen Menge auf Zusatz von Wasser sich noch vermehrt. Dieses Oel, das beim Erkalten gesteht, ist der Aether der Säure, verunreinigt mit wenig freier Säure, welche durch Waschen mit ammoniakhaltigem Wasser leicht weggeht. Den Rückstand löst man in warmem Alkohol, woraus er sich beim Erkalten in langen feinen und glänzenden Nadeln abscheidet, die kaum gelb gefärbt sind. Bei der Behandlung mit concentrirter Kalilauge wird derselbe leicht zersetzt, indem Alkohol und Binitrobenzoësäure frei werden.

	berechnet	gefunden		
C_{18}	45,00	44,72	44,67	44,83
H_8	3,33	3,49	3,44	3,39
N_2	11,67	11,58	»	»
O_{12}	40,00	»	»	»
	100,00.			

Einwirkung der Salpetersäure und der Salpeter-Schwefelsäure auf Cuminsäure. Cuminsäure löst sich bei gelinder Wärme in rauchender Salpetersäure auf und beim Kochen entwickeln sich einige rothe Dämpfe; setzt man nach einiger Zeit Wasser zu, so scheidet sich ein gelbes Oel ab, das bald fest wird. Wäscht man es mit Wasser aus und krystallisirt es hierauf aus Alkohol um, so erhält man gelbliche Schüppchen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich sind. Auch von Kali, Natron und Ammoniak werden sie leicht aufgenommen und man erhält damit krystallisirbare Salze. Die Zusammensetzung dieser Säure ist :

	berechnet	gefunden	
C_{20}	57,41	57,33	57,27
H_{11}	5,26	5,42	5,33
N	6,69	6,79	»
O_8	30,64	»	»
	100,00.		

Die Formel dieser Säure unterscheidet sich hiernach von der der Cuminsäure durch NO_4, welches H vertritt und es mufs daher diese Säure mit dem Namen *Nitrocuminsäure* bezeichnet werden. Ich habe das Silbersalz derselben durch doppelte Zersetzung aus dem Ammoniaksalz dargestellt und aus dem im leeren Raum getrockneten, weifsen Salz 34,00 pC. Silber erhalten, wonach das Aequivalent der wasserfreien Säure 2512 beträgt; nach obiger Formel berechnet ist dasselbe 2500.

Wendet man dagegen statt Salpetersäure eine Mischung derselben mit Schwefelsäure an und wirft geschmolzene Cumin-

säure in kleinen Stücken in das schwach erwärmte Gemenge, so verschwinden diese zu Anfang ohne Gasentwickelung und heftige Einwirkung. Erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, so entweichen reichliche rothe Dämpfe und bald trübt sich die Flüssigkeit und füllt sich dabei mit einer Menge von krystallinischen Blättchen. Man wäscht das neue Product mit Wasser aus und löst es in kochendem Alkohol auf, der es beim Erkalten in sehr glänzenden Blättchen absetzt. Auch in Aether ist dasselbe leicht löslich. Rauchende Salpetersäure scheint selbst beim Kochen keine Einwirkung auf dasselbe zu haben. In Ammoniak, oder in concentrirter Kali- oder Natronlauge löst es sich weder in der Kälte noch in der Wärme auf und es scheint dadurch auch keine Veränderung zu erleiden. Die Zusammensetzung desselben ist :

	berechnet	gefunden	
C_{20}	47,25	47,33	47,18
H_{10}	3,93	4,03	3,96
N_2	11,03	10,87	10,79
O_{12}	37,79	»	»
	100,00.		

Wie man sieht, ist dieſs die Formel der Cuminsäure, wenn man in derselben H_2 durch 2 (NO_4) ersetzt und hiernach käme dieser Substanz der Name *Binitrocuminsäure* zu ; aber sie besitzt keine sauren Eigenschaften und kann demnach nur als eine mit dieser Säure isomere Verbindung angesehen werden.

Einwirkung der rauchenden Salpetersäure und der Salpeter-Schwefelsäure auf Mesitylen. Kane wurde bekanntlich durch seine Untersuchung des Acetons dahin geführt, diesen Körper als einen Alkohol zu betrachten, der unter dem Einfluſs gewisser Körper Wasser verliert und einen Kohlenwasserstoff liefert, welcher in dieser Reihe dem ölbildenden Gas entspricht. Kane nannte diesen Alkohol Mesitylen. Er giebt an, daſs bei der Behandlung des Mesitylens mit Salpetersäure mehrere Pro-

ducte entstehen, unter welchen der Aldehyd dieser Reihe und Nitromesitylen sich befinden, von denen er letzteres als Mesitylen betrachtet, welches Wasserstoff verloren und Untersalpetersäure aufgenommen hat. Ich habe Mesitylen mit rauchender Salpetersäure behandelt und gleichfalls ein schweres Oel erhalten, das einen starken, stechenden Geruch besafs, aber nichts Bestimmtes zeigte.

Läfst man dagegen in eine Mischung von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure tropfenweise reines Mesitylen fallen und rührt fortwährend um, so scheidet sich bald eine weifse flockige Substanz ab, die nach dem Trocknen in der Form feiner, verwirrter Nadeln erscheint. Im Falle man vorsichtig verfährt, tritt kaum eine Temperaturerhöhung ein. Man verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser, wirft die feste Substanz auf ein Filter, wäscht sie mit Wasser aus, prefst sie zwischen Papier und behandelt sie endlich in der Kälte mit Alkohol, wobei sich wenig löst, aber eine Substanz entzogen wird, die eine gelblichrothe Färbung bedingt. Zur weiteren Reinigung kann man die nun weifse Substanz sublimiren, wobei man sie in glänzend weifsen, sehr zarten Nadeln gewinnt. In schönen prismatischen Krystallen erhält man diesen Körper, wenn man Mesitylen tropfenweise in Salpeter-Schwefelsäure giefst, bis sie sich zu trüben beginnt und hierauf die Flüssigkeit einer feuchten Atmosphäre aussetzt, wobei sich das Product langsam abscheidet. Seine Zusammensetzung ist :

	berechnet	gefunden		
C_6	42,35	42,43	42,29	42,26
H_8	3,53	3,44	3,49	3,61
N	16,47	16,55	»	»
O_4	37,65	»	»	»
	100,00.			

Brunnens ist etwa 7 Fufs. Als wir das Wasser schöpften, war die Temperatur desselben 18° C., die der Atmosphäre 25° C. Das Wasser reagirt alkalisch, riecht schwach nach Schwefelwasserstoffsäure und besitzt aufserdem einen eigenthümlichen Geruch nach vermodernden Pflanzenstoffen. Das specifische Gewicht ist bei 16,5° C. 1,001. Beim Ausflusse aus der Pumpe ist das Wasser ganz klar, wird aber fast augenblicklich trübe, selbst in verschlossenen Gefäfsen und setzt eine Quantität Eisenoxyd ab, womit auch alle zum Trinken benutzte Gläser bedeckt sind. Der qualitativen Analyse unterworfen, wurden Schwefelsäure, Chlor, Phosphorsäure, Kieselsäure und Kohlensäure; Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali, Natron und organische Materie vorgefunden. Brom und Jod waren nicht zu entdecken. Ein Theil des Natrons existirt als kohlensaures Salz.

II. *Salzquelle von Pitville.*

Diese Quelle wird aus fünf Brunnen gespeist, die sich unter dem Kursaale und in dessen Nähe befinden und aus welchen sich das Wasser in dem 90 Fufs tiefen Hauptbrunnen sammelt. Die Temperatur des Wassers ist 19,5° C. bei 14° C. Lufttemperatur. Es besitzt eine starke alkalische Reaction, einen sehr schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoffsäure; einen starken, aber angenehmen salinischen Geschmack und ein specifisches Gewicht von 1,00763 bei 15,5° C. Die bei qualitativer Analyse gefundenen Bestandtheile stimmten mit denen des vorigen Wassers überein, ausgenommen, dafs keine Spur Eisen, dagegen aber eine bestimmbare Quantität Brom und deutliche Spuren von Jod vorhanden sind.

III. *Schwefelhaltiges Salzwasser (No. I.)* (Royal Old Wells).

An dieser Quelle sollen die medicinischen Eigenschaften der Cheltenhamer Wasser gegen 1706 zuerst beobachtet worden

seyn. Als Veranlassung werden Taubenflüge angegeben, welche sich gelegentlich an der Quelle eines auf der Südseite der Stadt gelegenen Baches niederliefsen, um die Salzkörner aufzupicken, welche das in der Sonnenhitze verdampfende Wasser zurückliefs. Die ursprüngliche Quelle war etwa 6 Fufs unter der Erdoberfläche. Im Jahre 1808 wurde ein Schacht von 12 Fufs Tiefe und 6 Fufs Durchmesser gegraben, der 1819 bis auf 72 Fufs vertieft wurde, welches auch die gegenwärtige Tiefe des Brunnens ist. Die Temperatur des Wassers war 14° C., bei einer Lufttemperatur von 22° C. Es reagirt schwach alkalisch und besitzt einen reinsalzigen Geschmack. Obgleich der Geruch nach Schwefelwasserstoffsäure in diesem Wasser weit stärker war, wie in irgend einem der andern von uns analysirten, so liefs sich die Quantität dieses Gases dennoch nicht bestimmen. Das specifische Gewicht des Wassers ist bei 15,5° C. 1,0064. Aufser den in dem Pitviller Wasser vorgefundenen Bestandtheilen wurde noch Eisen als phosphorsaures und kohlensaures Salz nachgewiesen. Es waren nur Spuren von Kali und Jod vorhanden; ein Theil des Kalks und der Bittererde befindet sich in dem Wasser in der Form löslicher Salze, die nicht durch Kochen gefällt werden.

IV. *Starke Salzquelle (No. 4.)* (Royal Old Wells).

Diese Quelle ist nicht weit von der vorigen entfernt. Die Tiefe dieses Brunnens ist 71 Fufs; die Höhe des Wasserstandes war bei unserer Anwesenheit in Cheltenham 12 Fufs. Das Wasser, dessen Zufluſs nicht so regelmäfsig ist, wie bei den anderen, wird mittelst eiserner Röhren nach dem Hauptsaale geleitet. Es kann aber auch von Patienten in einem ganz in der Nähe des Brunnens gelegenen Zimmer getrunken werden. Das zur Analyse verwendete Wasser wurde von diesem Locale genommen. Die Temperatur desselben war 14° C., bei einer

Lufttemperatur von 22° C.; es hat eine schwach alkalische Reaction, einen salinischen Geschmack und einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoffsäure und enthält die nämlichen Bestandtheile, wie das vorhergehende Wasser. Das Jod in diesem Wasser ist bestimmbar, von Eisen und Phosphorsäure aber sind nur Spuren vorhanden.

Die Details der quantitativen Analyse dieser Quellen haben wir in dem Journal of the Chemical Society of London (October 1848) mitgetheilt. Aus diesen Analysen ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	I. Eisenhaltige Quelle bei Cambray.		II. Salzquelle von Pitville.		III. Schwefelhaltig. Salzwasser. (No. 1.) Royal Old Wells.		IV. Starkes Salzwasser. (No. 4.) Royal Old Wells.	
	Grm. in 100Kilogr. (litres).	Gran in ein. Gallon.	Grm. in 100Kilogr. (litres).	Gran in ein. Gallon.	Grm. in 100Kilogr. (litres).	Gran in ein. Gallon.	Grm. in 100Kilogr. (litres).	Gran in ein. Gallon.
Schwefelsaures Kali	0,683	0,4781	4,216	2,9512	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Chlorkalium	7,213	5,0491	,,	,,	,,	,,	,,	,,
Schwefelsaures Natron	,,	,,	161,238	112,8666	334,366	234,0562	135,630	94,9410
Chlornatrium	1,734	1,2138	687,419	481,1933	328,268	229,7876	843,330	590,3310
Bromnatrium	,,	,,	4,704	3,2928	,,	,,	,,	,,
Jodnatrium	,,	,,	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	,,	,,
Kohlensaures Natron	5,981	4,1867	28,783	20,1481	,,	,,	,,	,,
Chlormagnesium	,,	,,	,,	,,	75,171	52,6197	11,429	8,0003
Brommagnesium	,,	,,	,,	,,	,,	,,	4,376	3,0632
Jodmagnesium	,,	,,	,,	,,	,,	,,	0,623	0,4361
Kohlensaure Magnesia	6,232	4,3624	16,271	11,3897	2,817	1,9719	9,718	6,8026
Chlorcalcium	,,	,,	,,	,,	13,225	9,2575	,,	,,
Bromcalcium	,,	,,	,,	,,	2,896	2,0272	,,	,,
Phosphorsaurer Kalk	0,797	0,5579	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Kohlensaurer Kalk	35,887	25,1209	11,003	7,7021	31,544	22,0808	24,373	17,0611
Phosphorsaures Eisenoxyd	,,	,,	,,	,,	0,262	0,1834	,,	,,
Kohlensaures Eisenoxydul	4,134	2,8938	,,	,,	0,857	0,5999	Spuren	Spuren
Kieselsäure	0,954	0,6678	3,965	2,7755	1,447	1,0129	3,924	2,7468
Quellsatzsäure	0,210	0,1470	,,	,,	,,	,,	,,	,,
Quellsäure	0,347	0,2429	0,513	0,3591	24,035	16,8245	0,476	0,3332
Organisch extractive Materie	0,014	0,0098	4,999	3,4993	0,033	0,0231	25,790	18,0530
Fixe Bestandtheile, direct bestimmt	64,186 Cubikcentimeter in ein. Liter.	44,9302 Cubikzoll in ein. Gallon.	923,111 Cubikcentimeter in ein. Liter.	646,1777 Cubikzoll in ein. Gallon.	814,021 Cubikcentimeter in ein. Liter.	570,4447 Cubikzoll in ein. Gallon.	1059,669 Cubikcentimeter in ein. Liter.	741,7683 Cubikzoll in ein. Gallon.
Freie Kohlensäure bei angegebener Temperatur	62,459	19,919	58,634	16,254	117,978	32,705	91,243	25,294
Schwefelwasserstoffsäure	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren

Bei der Berechnung der obigen Resultate ergiebt sich, dafs der Kalk und die Bittererde, welche durch Sieden nicht gefällt wurden, nichtsdestoweniger als kohlensaure Salze vorhanden seyn mufsten, welche von den alkalischen Salzen in Lösung gehalten wurden. Es ist bekannt, dafs kohlensaurer Kalk nicht vollkommen unlöslich in Wasser ist, 1 Theil kohlensaurer Kalk bedarf ungefähr 10000 Theile Wasser zur Lösung; ferner, dafs die Löslichkeit durch Gegenwart von Ammoniak oder kohlensauren Ammoniak vermehrt wird (1 Theil bedarf nur ungefähr 6800 Theile ammoniakalischen Wassers). Wir haben uns durch Versuche überzeugt, dafs die Löslichkeit des kohlensauren Kalks in Wasser durch Gegenwart von Chlornatrium und schwefelsaures Natron ebenfalls vermehrt wird; in einer solchen Lösung entsteht nach Ausfällung des Kalkes mittelst kohlensauren Ammoniaks durch oxalsaures Ammoniak noch ein bemerkbarer Niederschlag, während in reinem oder ammoniakalischem Wasser nur eine kaum bemerkbare Trübung erscheint. Diese geringe Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in alkalischen Salzen machte es für die genaue Bestimmung der Alkalien erforderlich, nach dem Fällen mit kohlensaurem Ammoniak ein Paar Tropfen oxalsaures Ammoniak hinzuzufügen, zur Ausfällung der letzten Spuren von Kalk oder von Baryt, welches zur Scheidung der Bittererde gedient hat.

Bei einer Betrachtung der in der Tabelle angeführten Resultate erscheint vor Allem die kleine Quantität der in dem Wasser von Cambray enthaltenen festen Bestandtheile auffallend gering, im Vergleich mit dem Gehalt der anderen; während die drei letzteren 800 bis 1050 Grm. in 100 Kilogrammen enthalten, finden wir in genanntem Wasser nur 45 Grm., welche kaum die in gewöhnlichem Brunnenwasser gefundene Quantität übersteigt. Abgesehen von dem quantitativen Verhältnifs, ist auch die Natur der Bestandtheile sehr verschieden. Alle vier Wasser reagiren alkalisch, während aber diese Reaction in dem

Wasser von Cambray und Pitville, in Folge ansehnlicher Quantitäten kohlensauren Natrons sehr deutlich ist, wird sie bei den anderen kaum bemerkt und tritt erst bei Abdampfung bestimmter hervor, welches theilweise von der Zersetzung des in grofser Menge vorhandenen Chlormagnesiums herrühren mag. Die Quellen von Cambray und Pitville sind also alkalische, die anderen beiden salinische Säuerlinge.

Unsere Analysen weichen bedeutend von allen anderen früher veröffentlichten ab. In allen von uns untersuchten Wassern wurde Kali in gröfserer oder kleinerer Quantität entdeckt; in keiner anderen Analyse wird diefs erwähnt, aufser in einer von Scudamore, wo blofs angegeben wird, dafs Kali in kleiner Quantität in einem der Wasser der Royal Old Wells vorhanden ist.

In einer Abhandlung von Daubeny *) über die Gegenwart von Jod und Brom in den Salzquellen Englands wird angegeben, dafs in keiner der Quellen von Cheltenham, welche Jod enthalten, Brom gefunden wurde, während in der Quelle von Pitville, der einzigen, welche kein Jod enthält, Brom vorhanden sey in dem Verhältnisse von 1 Gran zu 6 Gallonen Wasser. In drei der von uns analysirten Wasser wurde Brom in bestimmbarer Menge und stets von Jod begleitet, aufgefunden.

Auch die Gegenwart von Phosphorsäure ist bis jetzt unbemerkt geblieben.

Was die gasförmigen Bestandtheile dieser Wasser anlangt, so ist die grofse Quantität der vorhandenen Kohlensäure auffallend, besonders in der schwefelhaltigen Salzquelle; sie übersteigt bei weitem den Kohlensäuregehalt der Thermalquelle von Bath.

Spuren von Schwefelwasserstoffsäure wurden in allen Mineralwassern Cheltenhams vorgefunden, aber in keinem der von

*) Philosophical Transactions. Mai 1830.

uns analysirten Wasser war die Quantität bestimmbar. In den vor einigen Jahren von Scudamore *) veröffentlichten Analysen der Royal Old Wells wird die Quantität dieses Gases nicht nur als bestimmbar, sondern als sehr beträchtlich angeführt. In seinem Werke über Thermalquellen **) sagt übrigens Dr. Gairdner, dafs die Quantität der Schwefelwasserstoffsäure in diesem Wasser sehr unbeständig und bei nasser Jahreszeit stets gröfser sey als sonst.

Die Bildung der Schwefelwasserstoffsäure rührt offenbar von der Zersetzung schwefelsaurer Salze durch organische Stoffe her. Mit Kork verstopfte Flaschen zeigten sich beim Oeffnen in London in hohem Grade schwefelwasserstoffhaltig, während das Wasser in Flaschen mit Glasstöpseln nicht mehr von diesem Gase enthielt, als an der Quelle.

Die Mineralwasser von Cheltenham sind sehr veränderlich in Stärke und Constitution; es ist wohl bekannt, dafs manche Quellen, welche während einem gewissen Zeitraume in hohem Grade geschätzt gewesen sind, plötzlich so viel ihrer Bestandtheile verlieren, dafs die Eigenthümer gezwungen sind, sie unbenutzt liegen zu lassen. Der Zufluſs des Wassers ist aus vielen Quellen sehr beschränkt, welches man schon daraus ersehen kann, dafs stets eine Anzahl von Brunnen gebohrt werden mufsten, um einen Hauptbrunnen ordentlich mit Wasser zu versehen. Der verstorbene Herr Thomson von Montpelier liefs eine grofse Anzahl Brunnen meilenweit in der Umgebung seines Kursaales bohren, um eine hinreichende Menge Wasser zu erhalten. Kostspielige Anstalten sind ferner von den verschiedenen Eigenthümern getroffen worden, um dem Eindringen von Regenwasser in die Quellen zu begegnen, eine

*) Chemisch-medicinischer Bericht über die Mineralwasser von Buxton, von C. Scudamore, M. D. 1820.

**) Thermal- und Mineralquellen, von Dr. Gairdner. 1832.

Thatsache, welche hinreichend ist, um den Argwohn zu entkräftigen, dafs die Mineralwasser von Cheltenham von den Eigenthümern künstlich fabricirt werden; eine Meinung, welche vielleicht durch den Umstand veranlafst worden ist, dafs sich dicht neben dem Montpelier Kursaale ein Laboratorium befindet, wo das Wasser abgedampft wird, um die Salze zu erhalten, so wie dadurch, dafs sogenanntes Cheltenham-Salts künstlich in den Apotheken von Cheltenham und ganz England bereitet wird.

Analyse eines Venensteins;

von *J. Schlofsberger.*

Durch Herrn Generalstabsarzt Dr. v. Klein erhielt ich vor einiger Zeit einen ächten Venenstein, von der Gröfse einer kleinen Bohne, den derselbe bei der Section eines 22jährigen Mannes selbst aus der etwas erweiterten rechten Vena vesicalis, in welcher das Concrement frei gelegen, herausgenommen hatte. Da nur wenige chemische Untersuchungen solcher Concretionen vorhanden (von John, L. Gmelin, Lehmann, Nasse) und die vorhandenen auch zum Theil nur qualitativer Art sind, so schien mir eine wiederholte genaue Analyse nicht ohne einigen Werth.

Der Stein war länglich rund, von nicht sehr deutlich geschichtetem Baue, in der Mitte eine kleine Höhlung zeigend. Die verschiedenen Schichten waren gelblich weifs, brüchig; es konnte kein hautartiger Ueberzug als äufserste Schichte nachgewiesen werden. Das Bindemittel schien eine eiweifsartige Substanz, wurde durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure violett, durch Essigsäure fast vollständig gelöst.

Die Untersuchung geschah in der durch v. Bibra bei seinen Knochenanalysen (siehe dessen chemische Untersuchungen u. s. w. 1844. S. 118) befolgten Methode und ergab folgende Zahlen in 100 :

phosphorsauren Kalk . .	50,1
phosphorsaure Bittererde .	13,7
kohlensauren Kalk . . .	8,3
organische Materie . . .	20,4
Wasser	6,1.

In Betreff der Zahlen für die beiden Kalksalze weicht die Zusammensetzung dieses Phlebolithen nicht beträchtlich ab von der mancher menschlicher Knochen (nach Frerichs, v. Bibra u. A.) und man könnte ihn hiernach für das Ergebnifs eines Verknöcherungsprocesses erklären. Dagegen unterscheidet sich dieses Concrement ganz wesentlich von den Knochen durch seinen so bedeutenden Gehalt an Bittererde, der in den menschlichen Knochen nur selten 1 Procent zu übersteigen scheint. Auf der anderen Seite zeigten Enderlin's Analysen der Blutaschen schon ein Verhältnifs von 7 Theilen phosphorsaurer Magnesia auf 36 Theile phosphorsauren Kalk, und Liebig hat in seiner neuen Arbeit über das Fleisch (S. 96) hervorgehoben, dafs (wie auch Chevreul gefunden hatte) in der Fleichflüssigkeit die Menge der phosphorsauren Bittererde über die des Kalkphosphats sogar bedeutend überwiegt. Aufserdem sind bekanntlich in sehr vielen bisher untersuchten Concretionen anderer Organe, so des Darms, der Harnwerkzeuge u. s. w. solche Anhäufungen von Bittererdesalzen sehr häufig.

Ausgegeben den 10. Februar 1849.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXIX. Bandes drittes Heft.

Untersuchungen über die Elektrolyse organischer Verbindungen;

von Dr. *H. Kolbe.*

Erste Abhandlung.

Die vorliegende Untersuchung schliefst sich an einige frühere Beobachtungen *) über die oxydirende Wirkung des im Kreise des galvanischen Stromes sich ausscheidenden Sauerstoffs, welche er im Status nascens auf die Chlorkohlenunterschwefelsäure, Salzsäure **) u. a. ausübt. Die Leichtigkeit, womit besonders erstere Säure, welche sonst auf nasssem Wege den stärksten oxydirenden Agentien widersteht, durch den elektrolysirten Sauerstoff zerlegt wird, läfst darin eins der allerkräftigsten Oxy-

*) Observations on the oxydizing power of Oxygen, when disengaged by means of Voltaic Electricity, in den Memoires and Proceedings of the Chemical Society, Vol. III, P. 285.

**) In der citirten Abhandlung soll gesagt werden, dafs durch Oxydation der reinen Salzsäure am positiven Pole Chlorsäure auch ohne Vorhandenseyn eines Alkali's direct gebildet wird. Dieser Sinn ist durch einen Druckfehler entstellt, indem man S. 287 Z. 8 v. o. *hypochloric acid* liest statt *hydrochloric acid.* Der fragliche Satz mufs nämlich lauten: „I have ascertained, that, when a voltaic current is passed through *hydrochloric acid*, especially when previously mixed with some sulphuric acid, free chloric and perchloric acids are formed, after the disengagement of a considerable quantity of chlorine."

dationsmittel erkennen, welches dem Chemiker überhaupt zu Gebote steht, und welches für die Benutzung zu chemischen Zersetzungsprocessen dadurch noch eine gröfsere Wichtigkeit erlangt, dafs seine Stärke durch den Grad der Concentration oder Erwärmung der zu zersetzenden Flüssigkeit, sowie durch Vermehrung oder Verminderung der den Strom erregenden Elemente willkührlich modificirt werden kann.

Von der Hypothese ausgehend, dafs die Essigsäure eine gepaarte Oxalsäure sey, welche Methyl als Paarling enthält, hielt ich es jenen Thatsachen gegenüber nicht für unwahrscheinlich, die Elektrolyse möchte eine Spaltung derselben in ihre beiden zusammengepaarten Bestandtheile etwa in der Weise bewirken, dafs in Folge gleichzeitiger Wassersetzung am positiven Pole Kohlensäure als Oxydationsproduct der Oxalsäure, am negativen Pole eine Verbindung von Methyl mit Wasserstoff, nämlich Grubengas aufträten. Die vermuthete Zersetzung ist, wie sich aus den nachstehenden Versuchen ergiebt, zwar nicht genau in dem ausgesprochenen Sinne erfolgt, aber die Resultate sind darum nicht minder interessant und dürften eine noch gröfsere Beachtung verdienen, da sie uns die Aussicht eröffnen, durch die elektrolytischen Zersetzungen organischer Verbindungen über ihre chemische Constitution wichtige Aufschlüsse zu erhalten.

Nach einigen vorläufigen Versuchen, welche ich mit mehreren anderen, der Essigsäure verwandten Säuren anstellte, schienen mir die Oxydationsproducte der Valeriansäure am geeignetsten, um daran den Gang der Zersetzung zu studiren; ich halte es defshalb für angemessen, die Beschreibung der an ihr beobachteten Zersetzungserscheinungen an die Spitze zu stellen, besonders da diese den Ausgangspunct zu den weiteren Versuchen bilden.

Elektrolyse der Valeriansäure.

Da die freie Valeriansäure gleich der Essigsäure den galvanischen Strom schlecht leitet, so bediente ich mich zur elektrolytischen Zersetzung einer concentrirten wässerigen Auflösung ihres Kalisalzes, erhalten durch Neutralisation von chlorfreiem kohlensaurem Kali *) mit reiner, bei 175° C. siedender Säure. Der Zersetzungsapparat Fig. I besteht aus einem durch einen Kork verschliefsbaren Glascylinder A von 11 Zoll Höhe und 2½ Zoll inneren Durchmesser. In demselben steht ein cylindrisch gebogenes, an der Glaswand anliegendes Kupferblech, woran ein aus dem Gefäfs hervorragender Kupferdraht a angenietet ist. Innerhalb desselben befindet sich in geringem Abstande ein anderer in den Platindraht b auslaufender, aus Platinblech geformter Cylinder von etwas geringerem Durchmesser, welcher, zur Vermeidung des Contacts mit dem Kupfer, auf dem Boden des Gefäfses mit einem schmalen Glasring umgeben ist. Beide Drähte sind nebst der zur Ableitung der Gase bestimmten etwas weiten Glasröhre c in dem den Apparat verschliefsenden Kork luftdicht befestigt. Das Glasrohr c mufs weit genug seyn, um den Cylinder durch dasselbe bequem füllen und entleeren zu können.

Leitet man, nachdem der Apparat bis etwa zur Höhe ee mit der gesättigten Auflösung des valeriansauren Kali's gefüllt ist, den durch 4 Elemente der Bunsen'schen Zink-Kohlenkette

*) Die Gegenwart von Chlorkalium giebt zur Bildung neuer secundärer chlorhaltiger Producte Veranlassung, welche eine genauere Untersuchung verdienen. — Das Natronsalz läfst sich nicht mit gleichem Erfolge anwenden, weil das im Laufe der Zersetzung sich bildende doppeltkohlensaure Natron durch seine Ausscheidung den galvanischen Strom bedeutend schwächt und zuletzt fast ganz unterbricht, während sich von dem viel löslicheren doppeltkohlensauren Kali während der Zersetzung selbst, immer nur eine verhältnifsmäfsig geringe Menge in Krystallen absetzt.

erzeugten galvanischen Strom hindurch, und zwar so, dafs der positive Pol mit dem Platindraht b, der negative Pol mit dem Kupfercylinder in leitender Verbindung steht, so beobachtet man folgende Erscheinungen: An beiden Polen findet eine sehr lebhafte Gasentwickelung Statt und gleichzeitig scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit leichte, in der Regel schwach gelblich gefärbte ölartige Tropfen ab von angenehmen ätherartigem Geruch, welche sich beim Schütteln mit der Flüssigkeit oder mit Kalilauge nicht wieder auflösen. Die entweichenden, stark riechenden Gase enthalten, nachdem alle atmosphärische Luft aus dem Apparate verdrängt ist, keine Spur von Sauerstoff und lassen sich daher ohne Gefahr der Explosion anzünden. Sie sind dagegen reich an Kohlensäure und enthalten als Hauptbestandtheil Wasserstoff und aufserdem ein drittes, mit stark leuchtender Flamme brennendes Gas, welches dem Gemisch den eigenthümlichen Geruch verleiht.

Nach Stunden lang fortgesetzter Einwirkung des Stroms ist die auf der Flüssigkeit sich ansammelnde Oelschicht bis zu einer Höhe von mehreren Linien angewachsen und das valeriansaure Kali zum gröfsten Theile in ein Gemenge von einfach und zweifach kohlensaurem Kali verwandelt, wovon letzteres gewöhnlich am Ende der Zersetzung theilweise herauskrystallisirt.

Um zu erfahren, an welchem Pole jedes dieser Producte auftritt, versuchte ich die Elektroden durch eine poröse Wand zu scheiden, welche gestattete, die auf der einen und anderen Seite sich abscheidenden Stoffe von einander getrennt zu sammeln. Ich bediente mich zu diesem Zwecke mit Erfolg einer porösen Thonzelle, auf welcher ein an beiden Seiten offener kleiner Glascylinder von gleichem Durchmesser mittelst eines Kautschuckstreifens möglichst luftdicht befestigt war. Diese Vorrichtung innerhalb des cylindrischen Kupferblechs in den obigen Zersetzungsapparat eingesenkt, enthielt das den positiven Pol bildende Platinblech und konnte durch einen mit einem Gaslei-

tungsrohr versehenen Kork verschlossen werden. Beide Gefäfse wurden so weit mit der Auflösung des valeriansauren Kali's gefüllt, dafs letztere die Kautschukverbindung in- und auswendig um 1 Zoll überragte. Es ergab sich, dafs von den genannten Zersetzungsproducten an der Kupferplatte aufser freiem Kali nur Wasserstoff auftrat, während alle übrigen Producte, das ätherische Oel, Kohlensäure und die riechende Gasart neben freier Säure, die natürlich bei dieser Anordnung die Bildung von kohlensaurem Kali verhinderte, am positiven Pole erschienen.

Valyl.

Bei den Versuchen, welche die Darstellung *) des ätherischen Oeles bezweckten, habe ich vorgezogen, dasselbe von Zeit zu Zeit, etwa von Stunde zu Stunde, mit einer Pipette, die in die geöffnete Glasröhre c eingeführt wurde, abzuheben, bis endlich die Lösung an Valeriansäure ziemlich erschöpft war. Der alkalische Rückstand wurde dann in einer Schaale jedesmal wieder mit Valeriansäure neutralisirt und die neutrale Lösung auf's Neue der Elektrolyse unterworfen; diefs wurde so oft wiederholt, bis eine hinreichende Quantität des Oeles gesammelt war.

Das auf diese Weise erhaltene rohe Oel, wiederholt mit Wasser geschüttelt, besitzt folgende Eigenschaften: Es ist mit Alkohol und Aether mischbar, in Wasser unlöslich, leichter als dieses und besitzt einen nicht unangenehmen starken ätherischen Geruch. Es löst Chlorcalcium in geringer Menge auf, und zwar in der Kälte mehr, als in der Wärme, daher das darüber ent-

*) Der Zersetzungsapparat stand bei allen diesen und den folgenden Versuchen in einem mit Wasser von 0° gefüllten Behälter; in einer nur mäfsig erhitzten Lösung des valeriansauren Kali's wird durch den galvanischen Strom keine Spur jenes Oels erzeugt; die Zersetzung geht dann vielmehr in einem ganz anderen Sinne vor sich.

wässerte klare Liquidum beim Erhitzen sich trübt. Das über Chlorcalcium getrocknete Oel beginnt wenige Grad über 100° zu sieden, doch steigt der Siedepunct allmälig bis zu 160° und darüber; die zuletzt übergehenden Producte besitzen einen höchst penetranten stechenden Geruch, ganz verschieden von dem der zuerst übergehenden Flüssigkeit. Der Kohlenstoffgehalt der bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Destillate nimmt in dem Grade ab, als der Siedepunct steigt und variirt von circa 80 bis 76 pC. Im umgekehrten Verhältnisse wächst der Sauerstoffgehalt von 6 bis 10 pC. Es scheint zwar, als ob das zuletzt übergehende stinkende Oel erst während der Destillation durch Einwirkung des aufgelösten Chlorcalciums auf die ursprüngliche Verbindung entsteht; aber auch dann, wenn man im Vacuum bei ganz niederer Temperatur destillirt, zeigen die in verschiedenen Stadien der Destillation aufgefangenen Producte eine eben so verschiedene Zusammensetzung.

Es scheint daraus hervorzugehen, dafs das rohe Oel ein Gemenge wenigstens zweier Substanzen ist. Sein Verhalten gegen alkoholische Kalilauge giebt dafür den unzweideutigsten Beweis. Wenn man eine mit so viel Alkohol verdünnte Mischung beider, dafs dieselbe vollkommen klar erscheint, in einem Kolben anhaltend kocht, dessen Hals das untere abwärts gebogene Ende der Glasröhre eines Liebig'schen Kühlapparates umschliefst und damit durch einen Kautschukstreifen luftdicht verbunden ist, so dafs die condensirbaren flüchtigen Producte nebst dem verdampfenden Alkohol in die kochende Flüssigkeit immer wieder zurückfliefsen müssen, so beobachtet man folgende Erscheinungen :

Im Anfange der Erwärmung entweicht in kleinen Bläschen ein gasförmiger Körper, der genau den Geruch desjenigen Gases besitzt, welches, wie oben erwähnt ist, während der elektrolytischen Zersetzung des valeriansauren Kali's mit Wasserstoff und Kohlensäure entweicht. Ohne Zweifel ist dieses Gas

in dem rohen Oel nur mechanisch aufgelöst enthalten, denn sehr bald hört jene Gasentwickelung auf und damit verschwindet auch der eigenthümliche Geruch desselben. Beim anfangenden Kochen nimmt die vorher kaum gefärbte Mischung eine gelbe Färbung an, zugleich tritt eine starke Trübung ein und auf dem Boden des Gefäfses sammelt sich eine schwere, ölähnliche Schicht, welche aus wässerigem valeriansaurem Kali besteht. Zur vollständigen Zersetzung dieses durch Kali zerlegten Theils des Oeles ist wenigstens ½ Stunde lang fortgesetztes Kochen erforderlich.

Wird darauf die erkaltete Flüssigkeit mit einem grofsen Ueberschufs von Wasser versetzt, so scheidet sich ein leichtes ätherisches Oel ab, welches sich nach längerem Stehen auf der Oberfläche derselben als klare Schicht ansammelt. Dasselbe, wiederholt mit neuen Portionen Wasser geschüttelt, darauf über Chlorcalcium getrocknet und destillirt, besitzt einen ziemlich constanten Siedepunct von 108° C. Die bei dieser Temperatur übergehende Portion wurde für sich aufgefangen und einer abermaligen Rectification unterworfen; wobei wieder nur die ersten drei Viertel des Destillats gesammelt wurden. Die Ausbeute der so gereinigten Substanz betrug ohngefähr die Hälfte vom Volumen des rohen Oels.

Sie bildet eine klare farblose Flüssigkeit von sehr angenehmen ätherartigem Geruch und fadem, hintennach brennendem Geschmack, ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, in Wasser unlöslich und wird dadurch aus der alkoholischen Lösung leicht abgeschieden. Sie siedet constant bei 108° C. und destillirt bis auf den letzten Tropfen unverändert über, ist sehr entzündlich und verbrennt mit stark leuchtender rufsender Flamme. Sie löst Chlorcalcium auf, doch in geringerer Menge, als das ungereinigte Oel. Ihr auffallend niedriges specifisches Gewicht beträgt bei 18° C. 0,694, das ihres

Dampfes 4,053. Die Verbrennung mit Kupferoxyd*) lieferte folgende Resultate:

0,1825 Grm. gaben 0,563 Grm. Kohlensäure und 0,261 Grm. Wasser.

0,1578 Grm. gaben 0,4855 Grm. Kohlensäure und 0,226 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entspricht die Zusammensetzung: $C_8 H_9$.

	berechnet		gefunden	
8 Aeq. Kohlenstoff	600,0	84,2	84,1	84,0
9 „ Wasserstoff	112,5	15,8	15,9	15,8
	712,5	100,0	100,0	99,8.

Jene Verbindung besitzt die Zusammensetzung des hypothetischen Radikals des noch unbekannten, der Buttersäure zugehörigen Alkohols: $C_8 H_9 O . HO$, oder desjenigen Radikals, welches wir in der Valeriansäure als Paarling mit $C_2 O_3$ verbunden annehmen. Ich nenne sie daher *Valyl*.

Ohne hier auf die Frage näher eingehen zu wollen, ob das Valyl wirklich das Radical einer den Methyl-, Aethyl- und Amylverbindungen entsprechenden Alkoholreihe ist, will ich nur die eine Thatsache hervorheben, welche mir in Bezug auf diese Frage von Wichtigkeit scheint, dafs das specifische Gewicht seines Dampfes genau mit demjenigen übereinstimmt,

*) Es ist unmöglich, diese kohlenstoffreiche Substanz mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd allein vollständig zu verbrennen, weil sich immer kleine Mengen eines Kohlenmetalls bilden, wodurch der Kohlenstoffgehalt durchschnittlich um 0,5 bis 0,8 pC. zu gering ausfällt. Die Anwendung von Sauerstoffgas ist daher unumgänglich nothwendig. Dasselbe wurde jedesmal zu Ende der Verbrennung durch Erhitzen von kleinen Stückchen überchlorsaures Kali entwickelt, welche sich im hinteren Theile der Verbrennungsröhre, durch einen trocknen Asbestpropfen vom Kupferoxyd getrennt, befanden. Aufserdem war mit dem Kaliapparate noch ein mit geschmolzenem Aetzkali gefülltes Röhrchen verbunden zur Absorption des von der Kalilauge beim Durchstreichen der Luft verdunstenden Wassers.

welches dem hypothetischen Radical zukommt. In letzterem würden nämlich nach Analogie des Methyls, Aethyls etc. 4 Vol. Kohlendampf und 9 Vol. Wasserstoff zu 1 Volumen condensirt seyn und die Dampfdichte müfste daher 3,9387 betragen, nämlich :

4 Vol.	Kohlendampf	3,3168
9 „	Wasserdampf	0,6219
1 „	Valyl	3,9387.

Der Versuch hat folgendes Resultat gegeben :

Angewandte Substanz	0,2085 Grm.
Gemessenes Dampfvolumen . . .	63,3 Cbc.
Temperatur	133,0° C.
Barometerstand	752,9 Mm.
Abzuziehende Quecksilbersäule .	64,0 Mm.
Drückende Oelsäule von 17° C. .	262,0 Mm.

Das aus diesen Daten abgeleitete specifische Gewicht beträgt 4,053, welche Zahl der obigen sehr nahe kommt.

Das Valyl wird durch Oxydationsmittel nur schwierig zersetzt. Gewöhnliche Salpetersäure oder eine Mischung von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure üben auch bei anhaltendem Kochen nur eine sehr geringe Einwirkung auf dasselbe aus. Nur starke rauchende Salpetersäure, besonders nach Zusatz von Schwefelsäure, oxydirt dasselbe nach längerem Kochen vollständig, unter Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen, wobei das Oel allmälig verschwindet. Wird dann die saure, gelblich gefärbte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit starkem kochendem Alkohol ausgezogen, welcher den salpetersauren Baryt ungelöst zurückläfst, darauf die filtrirte alkoholische Lösung wieder zur Trockne verdampft und die in wenig Wasser gelöste rückständige Salzmasse mit Schwefelsäure destillirt, so erhält man in der Vorlage eine gelbe saure Flüssigkeit, welche den characteristischen Geruch der Buttersäure im hohen Maafse

besitzt. Wenn man dieselbe mit frisch gefälltem kohlensaurem Silberoxyd neutralisirt und kochend filtrirt, so scheidet sich beim Erkalten der gelben Lösung ein Silbersalz krystallinisch ab, welches am Lichte und durch fortgesetztes Kochen mit der Mutterlauge leicht geschwärzt wird.

Das trockene Salz verpufft nicht beim Erhitzen. Das Kali-, Baryt- und Bleisalz scheinen nicht zu krysallisiren.

Mangel an Material hat mir leider nicht gestattet, die Zusammensetzung dieser Säure und ihrer Salze durch die Analyse festzustellen. Wenn man jedoch ihre Entstehung, den eigenthümlichen, nicht leicht zu verwechselnden Geruch nach Buttersäure und die gelbe Farbe derselben zugleich in Betrachtung zieht, so erhält dadurch die Vermuthung einige Wahrscheinlichkeit, dafs sie aus einem Gemenge von Buttersäure und der der Nitrometacetonsäure correspondirenden Nitrobuttersäure:

$$C_6 \left| \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} C_2\ O_3$$

besteht. Diese Umwandlung des Valyls in Buttersäure durch Oxydation vermittelst Salpetersäure läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_8\ H_8 + 5\ O = HO\ .\ (C_6\ H_5)\ C_2\ O_3 + HO.$$

Trockenes Chlorgas scheint im Dunkeln keine Einwirkung auf das Valyl auszuüben, aber der schwächste Lichtstrahl reicht schon hin, um sogleich die Bildung von salzsauren Dämpfen und chlorhaltigen Substitutionsproducten zu veranlassen, wobei die Flüssigkeit sich zuletzt durch einen Ueberschufs an Chlor in eine schwer bewegliche, fast zähe Masse verwandelt. Eine directe Verbindung von Chlor mit Valyl ohne Wasserstoffausscheidung findet unter diesen Umständen nicht statt.

Mit Brom vereinigt es sich unter ähnlichen Erscheinungen, nur ist die Wirkung viel schwächer. Jod wird davon in Menge aufgelöst, ohne es zu zersetzen. Auch mit Schwefel findet keine Vereinigung desselben statt.

Die Zersetzung der Valeriansäure in Valyl und Kohlensäure unter gleichzeitiger Wasserstoffentwickelung, wie sie die folgende Gleichung ausdrückt:

$$HO \cdot (C_8 H_9) C_2 O_3 = C_8 H_9 + 2 C O_2 + H$$

ist so einfach, dafs sie keiner weiteren Interpretation bedürfte, wenn nicht gleichzeitig noch andere Producte aufträten. Um zu einer klaren Vorstellung davon zu gelangen, bleiben uns zwei derselben noch zu untersuchen übrig; nämlich der sauerstoffhaltige Bestandtheil des rohen Oels und der mit der Kohlensäure entweichende, riechende, gasförmige Körper.

Wenn man die Thatsache in Erwägung zieht, dafs die Ausscheidung des Valyls an dem Sauerstoffpole vor sich geht, so liegt es nahe zu vermuthen, dafs daselbst auch eine partielle Oxydation desselben zu Valyloxyd stattfinde. Der Annahme, dafs das rohe Oel aus einem Gemenge von Valyl und Valyloxyd bestehe, stellt sich jedoch sogleich sein obiges Verhalten gegen alkoholische Kalilauge entgegen, da nicht zu verstehen ist, welche Verbindung letzteres dabei eingehen soll. Bei Untersuchung der Kalilauge, womit das Oel anhaltend gekocht war, ergab sich jedoch, als sie nach reichlicher Verdünnung mit Wasser vom abgeschiedenen Oel getrennt, darauf zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Schwefelsäure destillirt wurde, dafs sie eine Menge valeriansaures Kali enthielt. Die Bildung dieses Salzes läfst sich am einfachsten von der Zersetzung eines Valeriansäthers herleiten und giebt zu der Vermuthung Veranlassung, dafs der sauerstoffhaltige Gemengtheil des rohen Oels valeriansaures Valyloxyd sey, dessen Bildung leicht verständlich ist, wenn man erwägt, dafs an demselben Pole, wo das Valyl und der Sauerstoff auftreten, auch Valeriansäure frei wird und daher mit Valyloxyd im Entstehungsmomente zusammentrifft. Bei der obigen Zersetzung durch alkoholische Kalilauge hätte freilich nach Analogie der übrigen zusammengesetzten Aetherarten, aufser dem valeriansauren Salze noch

Valyloxydhydrat abgeschieden werden müssen. Wenn jedoch, wie kaum zu bezweifeln seyn dürfte, zwischen dem Amyloxydhydrat, dem Valyloxydhydrat und Alkohol rücksichtlich ihrer Mischbarkeit mit Wasser ein ähnliches Verhältnifs besteht, wie die Auflöslichkeit der Valeriansäure, Buttersäure und Essigsäure in Wasser mit dem Atomgewichte abnimmt, so wird es begreiflich seyn, weſshalb es bei der geringen Menge der zu Gebote stehenden Substanz nicht geglückt ist, ihn aus der überdiefs alkoholischen Flüssigkeit zu isoliren. Für die Anwesenheit desselben spricht übrigens in ziemlich unzweideutiger Weise die Thatsache, dafs, wenn man die, das valeriansaure Kali enthaltende alkoholische Kaliflüssigkeit nach Zusatz von Wasser und Abscheidung des ausgesonderten Valyls für sich destillirt und das erste Drittel des Destillats in eine kochende Mischung von zweifach-chromsauren Kali und verdünnte Schwefelsäure einträgt, durch ihren Geruch nicht zu verkennende Buttersäure nebst Essigsäure in die Vorlage übergeht.

Eine weitere Bestätigung der obigen Ansicht über die Zusammensetzung des rohen Oeles liefert die Analyse desselben. Die analysirte Substanz war, durch wiederholtes Schütteln mit Wasser (das erste Mal mit schwach alkalischem) von den auflöslichen Bestandtheilen gereinigt, über Chlorcalcium getrocknet, worauf ein Theil derselben im Vacuum bei ganz gelinder Wärme davon abdestillirt wurde.

0,1175 Grm. des Destillats lieferten 0,332 Grm. Kohlensäure und 0,1475 Grm. Wasser, welchen Zahlen folgende procentische Zusammensetzung entspricht :

Kohlenstoff	77,0
Wasserstoff	13,8
Sauerstoff	9,2
	100,0.

Wenn man aus diesem Sauerstoffgehalt nach der Formel des sauerstoffhaltigen Oeles : $C_8 H_9 O . (C_8 H_9) C_2 O_3$ be-

rechnet, wie viel von den gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffprocenten jener Verbindung angehören, so erhält man dafür folgende Zusammensetzung :

18 Aeq.	Kohlenstoff	31,0
18 „	Wasserstoff	5,1
4 „	Sauerstoff	9,2
		45,3

und durch Subtraction dieser Zahlen von den obigen den Kohlenstoff und Wasserstoff genau in dem Verhältnisse, wie es die Zusammensetzung des Valyls erfordert, nämlich :

				berechnet
Kohlenstoff	46,0	8 Aeq.	C	46,1
Wasserstoff	8,7	9 „	H	8,6
	54,7			54,7.

Ein ähnliches Gemenge von einer anderen Darstellung gab bei der Verbrennung folgende Zahlen :

0,2647 Grm. gaben 0,760 Grm. Kohlensäure und 0,342 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich durch dieselbe Berechnung nachstehendes Resultat.

Gefundene procent. Zusammensetzung		Zusammensetzung von $C_8 H_9 O . (C_8 H_9) C_2 O_3$		berechnet
C 78,3		25,0	53,3	8 Aeq. C 53,4
H 14,3	minus	4,2	= 10,1	9 „ H 10,0
O 7,4		7,4	63,4	63,4
100,0		36,6		

Es bleibt noch übrig, die Natur des bei der Zersetzung des valeriansauren Kalis mit der Kohlensäure entweichenden gasförmigen Körpers zu ermitteln. Um dieses Gasgemenge einerseits von dem darin abgedunsteten Valyl und anderseits von Kohlensäure zu befreien, liefs ich es aus dem Zersetzungsapparat durch ein Fig. I. abgebildetes System von Röhren streichen. dd ist eine leere, an der tiefsten Stelle zu einer Kugel ausgeblasene, mit einer Kältemischung umgebene Röhre,

worin sich der gröfste Theil des verdunsteten Valyls condensirt. Zur Aufnahme des kleineren nicht condensirten Theils dient der mit Alkohol gefüllte Apparat g, welcher mit einem ähnlichen Wasser enthaltenden Gefäfs h zur Absorption der Alkoholdämpfe verbunden ist. Die beiden darauf folgenden Apparate k, l sind mit concentrirter Kalilauge gefüllt und dienen nebst dem, Stücke von geschmolzenem Kalihydrat enthaltenden Rohr m zur Aufnahme der Kohlensäure. Das hindurchströmende Gas wird von dem Kalihydrat aufserdem getrocknet. Um schliefslich eine möglichst vollständige Mischung der entweichenden Gase zu bewirken, werden sie zuletzt im Gasometer B aufgefangen. Dasselbe besteht aus einem Glascylinder von circa 11 Zoll Höhe und 3 Zoll Durchmesser und einer mit ihrem offenen Ende nach unten gekehrten, in dieselben eingesenkten Glasglocke, welche die beiden aufwärts stehenden Schenkel der Uförmig gebogenen Glasröhren s, x umschliefst. Die Glocke wird durch einen Halter in ihrer tiefsten Stellung befestigt und der Apparat alsdann so weit mit Quecksilber gefüllt, dafs die beiden Röhren — durch welche die in der Glocke eingeschlossene Luft austreten kann —, nur wenige Linien über der Oberfläche desselben hervorragen.

Die Röhre s ist ferner an ihrem horizontal gebogenen Schenkel mit dem Rohre m und der Schenkel x mit dem Gasleitungsrohr luftdicht verbunden, welches durch Eintauchen in Quecksilber nach Belieben geschlossen werden kann. Beide Kautschukverbindungen sind aufserdem mit einem Kautschukventil *) versehen.

Als nach Schliefsung der galvanischen Kette die im Zersetzungsapparat vor sich gehende lebhafte Gasentwickelung etwa ½ Stunde lang ohne Unterbrechung gedauert hatte und man

*) Ueber dessen Zweck und Einrichtung finden sich ausführlichere Angaben im Art. „Gase, Auffangen und Aufbewahren derselben" im chemischen Handwörterbuche, Bd. III, S. 402.

gewifs sein konnte, dafs alle in den einzelnen Theilen des Apparates enthaltene atmosphärische Luft verdrängt war, wurde das Kautschukventil v durch Unterbindung geschlossen und der die Glocke niederdrückende Halter allmälig emporgeschoben, worauf sich jene in dem Maafse langsam hob und mit Gas anfüllte, als dieses zuströmte. Nachdem sich zuletzt eine zu den Versuchen hinreichende Menge Gas darin angesammelt hatte, wurde die fernere Entwickelung durch Unterbrechung des Stromes sistirt und durch Schliefsung des Kautschukventils p die Communication der im Gasometer befindlichen Gase mit dem hinteren Apparate verhindert. Durch Oeffnen des die Gasleitungsröhre schliefsenden Ventils und Niederdrücken der Glocke liefs sich dann jede beliebige Menge aus dem Gasometer fortleiten und über Quecksilber auffangen. Auf diese Weise wurde die zur eudiometrischen Analyse, sowie zur Bestimmung des specifischen Gewichtes erforderliche Gasmenge ins Eudiometer und in einen zu letzterem Zwecke geeigneten kleinen Gasballon übergefüllt.

Das specifische Gewicht jenes Gasgemenges wurde aus folgenden Daten zu 0,604 berechnet :

Volumen des Gases im Ballon bei 15,0° C. und 755,0mm Druck . . . . . 86,4 Cbc.

Gewicht des Ballons mit Gas gefüllt bei 15,0° C. und 771,0mm Barometerstand . . . 61,628 Grm.

Gewicht des Ballons mit Luft gefüllt . . . 61,672 Grm.

Bei der eudiometrischen Analyse des nämlichen Gasgemenges machte ich von der Beobachtung Gebrauch, dafs der riechende Bestandtheil desselben von rauchender Schwefelsäure absorbirt wird. In ein gemessenes Volumen wurde eine mit stark rauchender Schwefelsäure getränkte Koakkugel eingeführt und nachher die dabei ausgegebene schweflige Säure nebst den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure durch eine genäfste Kalikugel entfernt. Der Versuch gab folgende Zahlen :

I.

	beob. Vol.	Temp. C.	Barom.	Quecksilbersäule über d. Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. u. 1mm Druck
Anfängl. Volumen (trocken) . . .	117,7	9,9°	765,9mm	65,0mm	79,6
Nach Einbringung von SO_3 und KO . HO (trocken)	88,8	9,0	761,1	93,3	57,4

Der Gehalt des Gasgemenges an dem riechenden, durch Schwefelsäure absorbirbaren Körper betrug hiernach 27,8 pC.

Das rückständige, geruchlose und mit schwach bläulicher nicht leuchtender Flamme brennende Gas, wurde in ein zweites mit eingeschmolzenen Platindrähten versehenes Eudiometer übergefüllt und darin mit Sauerstoff verpufft, wobei sich ergab, dafs es aus reinem Wasserstoff bestand.

Eine andere Portion der obigen Gasmischung im Eudiometer mit Sauerstoff verbrannt, gab folgende Zahlen:

II.

	beob. Vol.	Temp. C.	Barom.	Quecksilbersäule über d. Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. u. 1mm Druck
Anfängl. Volumen (feucht)	111,8	11,0°	759,4mm	353,7mm	42,4
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) .	324,6	11,1	759,3	141,9	189,5
Nach der Verbrennung (feucht)	222,7	11,1	759,0	242,3	108,4
Nach Absorption der Kohlensäure (trock.)	146,0	13,0	759,1	318,2	61,4

(Der nach Absorption der Kohlensäure gebliebene Rückstand war reines Sauerstoffgas, wie sich durch einen früheren Versuch ergeben hatte.)

Die letztere Bestimmung führt zu folgendem Resultate:

	Volumen d. brennbaren Gases :	Vol. d. verbrannten Sauerstoffs :	Vol. d. erzeugten Kohlensäure :
	42,4	85,7	47,0
oder	100,0	202,1	110,8.

Da, wie aus Versuch II. hervorgeht, das untersuchte Gasgemenge 72,2 pC. Wasserstoff enthält, die ihrerseits 36,1 Vol. Sauerstoff erfordern, so folgt, dafs die übrigen 27,8 Volumenprocente zu ihrer Verbrennung 166,0 (= 202,1 — 36,1) Volumina Sauerstoff bedurften, um damit 110,8 Vol. Kohlensäure zu erzeugen. Diese Zahlen verhalten sich aber nahezu wie 1 : 6 : 4; mit anderen Worten : 1 Volumen des fraglichen riechenden Gases braucht das 6fache Volumen Sauerstoff zur Verbrennung und giebt damit 4 Volumina Kohlensäure. Da nun 4 Vol. Kohlensäure aus 2 Vol. Kohlenstoff und 4 Vol. Sauerstoff bestehen, im Ganzen aber 6 Vol. Sauerstoff verschwunden sind, wovon demnach 2 Vol. zur Verbrennung von 4 Vol. Wasserstoff verwandt seyn müssen, so folgt, dafs jenes Gas 2 Vol. Kohlenstoff und 4 Vol. Wasserstoff zu 1 Vol. condensirt enthält. Sein spec. Gewicht mufs daher 1,934 betragen :

2 Vol. Kohlendampf	1,658
4 „ Wasserstoff	0,276
1 Vol. $C_2 H_2$	1,934.

Dem obigen Versuche zu Folge ist das spec. Gewicht des Gemenges von 72,2 Vol. Wasserstoff und 27,8 Vol. des Kohlenwasserstoffs 0,604, woraus sich ergiebt, dafs das des letzteren allein 1,993 betragen mufs, welche Zahl der berechneten ziemlich nahe kommt.

Der bei der Zersetzung des valeriansauren Kalis am positiven Pole auftretende, riechende Kohlenwasserstoff, besitzt demnach die Zusammensetzung des Oels des ölbildenden Gases; aber er hat ein doppolt so hohes specifisches Gewicht. Er stimmt hierein mit der von Faraday entdeckten, von Berzelius „Ditetryl" genannten Verbindung überein, womit er überhaupt identisch

zu seyn scheint, wie namentlich auch aus seinem Verhalten gegen Chlorgas hervorgeht.

Wenn man jenes freien Wasserstoff enthaltende Gasgemenge, welches, zuvor durch Kalilauge und Alkohol gewaschen, in einem Gasometer aufgefangen ist, aus diesem durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr in einen weiten, dreifach tubulirten, an der tiefsten Stelle mit einer engen Ausflufsmündung versehenen Ballon mit sorgfältig getrocknetem Chlorgas zusammentreten läfst, unter Beobachtung der Vorsicht, dafs von ersterem stets ein Uebermaafs vorhanden bleibt und dafs der sich dabei von selbst schwach erwärmende Ballon möglichst wenig vom Tageslichte getroffen wird, so sieht man alsbald die Wände desselben mit ölartigen Tröpfchen beschlagen, welche sich nachher zu gröfseren Tropfen vereinigen und durch die untere enge Ausflufsröhre abfliefsen, während gleichzeitig Salzsäuredämpfe — gröfstentheils durch Vereinigung des Chlors mit dem freien Wasserstoff der Gasmischung gebildet — entweichen.

Ohngefähr ½ Unze der ölartigen Flüssigkeit, welche sich auf diese Weise in dem untergesetzten Gefäfse angesammelt hatte, wurde zur Entfernung des darin aufgelösten Salzsäuregases zuerst mit schwach alkalischen, und darauf wiederholt mit reinem Wasser geschüttelt, alsdann über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei das bei circa 125°—130° übergegangene Product, welches den gröfsten Theil davon ausmacht, für sich aufgefangen und durch wiederholte Rectification gereinigt wurde, bis man zuletzt ein ziemlich constant bei 123° siedendes Liquidum erhielt.

Dasselbe besitzt folgende Eigenschaften : Es ist eine klare, farblose, in Wasser unlösliche, darin untersinkende, ätherartige Flüssigkeit von angenehmen, süfslichem, dem des Chlorelayls täuschend ähnlichen Geruch und Geschmack, in Alkohol und Aether leicht löslich, siedet bei 123° C. und verbrennt

in der Weingeistflamme mit leuchtender, rufsender Flamme, unter Bildung von salzsauren Dämpfen. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 18° C. 1,112, seine Dampfdichte 4,426. Letztere ist aus folgenden Daten berechnet :

Angewandte Substanz	0,244 Grm.
Gemessenes Dampfvolumen	67,7 Cbc.
Temperatur	139,0° C.
Barometerstand	751,0mm
Abzuziehende Quecksilbersäule	51,0mm
Drückende Oelsäule bei 17° C.	266,0mm.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat :

0,399 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,559 Grm. Kohlensäure und 0,247 Grm. Wasser.

0,2165 Grm. über glühenden Kalk geleitet, lieferten nach Auflösung desselben in verdünnter Salpetersäure und Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd 0,479 Grm. Chlorsilber und 0,005 Grm. metallisches Silber.

Diesen Zahlen entspricht die Zusammensetzung :

$C_4\ H_4\ Cl$ oder $C_8\ H_8\ Cl_2$.

			berechnet	gefunden
8	Aeq.	Kohlenstoff	600,0	37,8	38,2
8	„	Wasserstoff	100,0	6,3	6,8
2	„	Chlor	886,0	55,9	55,5
			1586,0	100,0	100,5.

Nimmt man in diesem Körper eine ähnliche Condensation der Elemente an, wie im Oel des ölbildenden Gases, so müfste das specifische Gewicht seines Dampfes 4,3837 betragen, nämlich :

2	Vol.	Kohlendampf	1,6584
4	„	Wasserstoff	0,2764
1	„	Chlor	2,4489
1	„	der Chlorverbindung	4,3837,

womit das durch den Versuch gefundene specifische Gewicht 4,426 ziemlich gut übereinstimmt.

Es wäre von Interesse gewesen, das Verhalten jener Chlorverbindung gegen alkoholische Kalilösung zu studiren, da ihre Analogie mit dem Chlorelayl erwarten läfst, dafs sich dabei Chlorkalium und eine dem sogenannten Chloracetylgas entsprechende Verbindung $C_8 \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ Cl \end{matrix} \right\}$ erzeugen werde. Die geringe Menge mir zu Gebote stehender Substanz hat mir leider nicht gestattet, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen. Ich mufs mich hier daher auf die blofse Angabe beschränken, dafs beim Erwärmen einer alkoholischen Auflösung derselben mit weingeistiger Kalilauge ein reichlicher weifser krystallinischer Niederschlag von Chlorkalium erfolgt, während der characteristische Geruch jenes Körpers einem andern Platz macht. Eine sehr flüchtige ölartige Verbindung, wahrscheinlich $C_8 \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ Cl \end{matrix} \right\}$, bleibt dabei in der alkoholischen Flüssigkeit aufgelöst und wird auf Zusatz von Wasser in kleinen, sich an den Wänden festsetzenden, schwer zu vereinigenden Tröpfchen gefällt, wovon die Flüssigkeit lange Zeit eine milchige Beschaffenheit behält.

Bei der Einwirkung des Chlors auf den obigen Kohlenwasserstoff entstehen aufser dem bei 123° C. siedenden Producte auch dann, wenn ein Ueberschufs von Chlor sorgfältig vermieden wird, immer andere chlorreichere und wasserstoffärmere Verbindungen, welche den oberhalb 123° siedenden Bestandtheil des gewonnenen Oels ausmachen. Die Erscheinung, dafs der Siedepunct von 123° C. langsam bis über 160° C. hinaus steigt, deutet an, dafs man es hier mit einem Gemenge mehrerer Substanzen — ohne Zweifel von verschiedenem Chlorgehalt — zu thun hat, welche sich durch fraktionirte Destillation gröfserer Mengen vielleicht würden haben scheiden lassen.

Die Verbrennung von 0,362 Grm. eines bei circa 132° C. übergegangenen Products mit Kupferoxyd gab 0,460 Grm. Koh-

lensäure und 0,180 Grm. Wasser, was einem procentischen Gehalt von 34,6 Kohlenstoff und 5,5 Wasserstoff entspricht. Ein noch chlorreicheres Product wurde durch Absorption des Kohlenwasserstoffgases von Antimonsuperchlorid und spätere Destillation der im Laufe jener Absorption allmälig sich schwärzenden Antimonverbindung mit Salzsäure erhalten. Der hierbei übergehende ölartige Körper, durch wiederholte Destillation mit Wasser gereinigt und darauf über Chlorcalcium getrocknet, bestand aus 28,4 pC. Kohlenstoff, 4,0 pC. Wasserstoff und 68,2 pC. Chlor. Er war offenbar ebenfalls ein Gemenge verschiedener Chlorverbindungen, deren Zusammensetzung vielleicht durch die allgemeine Formel: $C_8\ H_{(8-x)}\ Cl_{(2+x)}$ ausgedrückt wird.

Die Ansichten der Chemiker über die rationelle Zusammensetzung des Oeles des ölbildenden Gases sind bekanntlich getheilt und die Frage, ob dasselbe das Chlorür des zusammengesetzten Radikals $C_2\ H_2$ sey, oder ob sein Atomgewicht verdoppelt und es als die chlorwasserstoffsaure Verbindung des sogenannten Acetylchlorürs $= C_4 \left\}\begin{matrix} H_3 \\ Cl \end{matrix}\right\{ . H\ Cl$ betrachtet werden müsse, darf gewifs noch so lange für unentschieden angesehen werden, als sich für beide Ansichten gleich starke Beweisgründe anführen lassen. Welche Betrachtungsweise sich aber künftig auch als die richtige erweisen mag, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dafs sie maafsgebend ist für unsere Ansichten über die chemische Constitution des obigen aus dem Ditetrylgase mit Chlor erhaltenen Oeles, mit anderen Worten, dafs sie darüber entscheiden wird, ob wir die Formel: $C_4\ H_4\ Cl$ oder $C_8 \left\}\begin{matrix} H_7 \\ Cl \end{matrix}\right\{ . H\ Cl$ als den wahren Ausdruck seiner rationellen Zusammensetzung anzunehmen haben. Jene Voraussetzung als richtig anerkannt, schliefst ein neues Argument zu Gunsten der letzteren Vorstellungsweise in sich, wenn man auf diesen Fall das von Kopp gefundene Gesetz über die Regelmäfsigkeit

der Siedepunctsdifferenzen *homologer* Körper anwendet, — um mich dieses von Gerhardt eingeführten kurzen Ausdrucks für die Glieder solcher Körperreihen zu bedienen, welche man, wie die Alkohole, die fetten Säuren etc., sich aus einem Anfangsgliede durch Aufnahme von n mal $C_2 H_2$, $C_4 H_2$ oder einen anderen Kohlenwasserstoff gebildet vorstellen kann — . Aus der erfahrungsmäfsig begründeten Thatsache, dafs die Siedepuncte homologer Verbindungen derselben Reihe mit jedem Aequivalente des Kohlenwasserstoffs $C_2 H_2$, welches die eine mehr oder weniger als die andere enthält, um je 19° C. differiren, würde für das Chlorditetryl ($C_4 H_4 Cl$), da es sich vom Chlorelayl ($C_2 H_2 Cl$), welches bei 85° C. siedet, durch einmal den Kohlenwasserstoff $C_2 H_2$ unterscheidet, folgen, dafs sein Siedepunct 104° C. sey. Wenn man aber ihr Atomgewicht und jene Formeln doppelt so hoch annimmt (Chlorelayl = $C_4 H_4 Cl_2$; Chlorditetryl = $C_8 H_8 Cl_2$), so müfste wegen der Differenz von 2 mal $C_2 H_2$ die Siedetemperatur des letzteren 123° C. seyn, welche Zahl mit dem beobachteten Siedepuncte genau übereinstimmt. Wenn sich aus dieser Beobachtung für die supponirte Gruppirung der Atome selbst auch nicht direct ein Argument hernehmen läfst, so halte ich sie doch für beachtenswerth genug, um wenigstens bei der Frage über die absolute atomistische Zusammensetzung der beiden in Rede stehenden Verbindungen in Betracht gezogen zu werden.

Es kann nicht schwer fallen, sich von der Entstehung des Kohlenwasserstoffs $C_4 H_4$ (oder $C_8 H_8$) aus der Valeriansäure Rechenschaft zu geben. Er ist offenbar gleich dem valeriansauren Valyloxyd ein secundäres Zersetzungsproduct (des Valyls), dadurch entstanden, dafs der mit dem Valyl am positiven Pole frei werdende Sauerstoff diesem 1 Aeq. Wasserstoff entzieht, wobei 1 Aeq. Valyl in 2 Aeq. Ditetrylgas und 1 Aeq. Wasser zerfällt. Die oxydirende Wirkung des im Kreise des galvanischen Stromes sich ausscheidenden Sauerstoffs bringt demnach

in der Auflösung des valeriansauren Kali's dreierlei Erscheinungen hervor :

1) die Zerlegung der Säure selbst in Valyl und Kohlensäure,

$$\underbrace{HO \,.\, (C_8\ H_9)\ C_2\ O_3}_{\text{Valeriansäure.}} + O = \underbrace{C_8\ H_9}_{\text{Valyl.}} + 2\ CO_2 + HO$$

2) die Zersetzung des Valyls in Ditetrylgas und Wasser,

$$\underbrace{C_8\ H_9}_{\text{Valyl.}} + O = 2\ \underbrace{C_4\ H_4}_{\text{Ditetryl.}} + HO$$

3) eine directe Oxydation des Valyls zu Valyloxyd, welches letztere im Entstehungsmomente sich dann mit freier Valeriansäure verbindet,

$$\underbrace{C_8\ H_9}_{\text{Valyl.}} + O + \underbrace{(C_8\ H_9)\ C_2\ O_3}_{\text{Valeriansäure.}} = \underbrace{C_8\ H_9\ O \,.\, (C_8\ H_9)\ C_2\ O_3}_{\text{valeriansaures Valyloxyd.}}$$

Die beiden letzten Processe scheinen neben und völlig unabhängig von einander vor sich zu gehen. Es ist mir indefs nicht gelungen, genau die Umstände zu ermitteln, welche die Bildung des einen oder des anderen Products vorzugsweise begünstigen.

Elektrolyse der Essigsäure.

Die grofse Analogie der Säuren der Reihe $(C_2\ H_2)_n + O_4$ berechtigt zu der Vermuthung, dafs die Essigsäure am positiven Pole des galvanischen Stromes eine ähnliche Zersetzung erleide, wie die Valeriansäure, nämlich dafs sie durch Aufnahme von 1 Aeq. Sauerstoff in Methyl und Kohlensäure zerfalle :

$$\underbrace{HO \,.\, (C_2\ H_3)\ C_2\ O_3}_{\text{Essigsäure.}} = \underbrace{C_2\ H_3}_{\text{Methyl.}} + 2\ CO_2 + HO$$

Aus einigen vorläufigen Versuchen ergab sich, dafs bei der Zersetzung einer concentrirten Auflösung von essigsaurem Kali nur gasförmige Producte auftreten, welche aus Kohlensäure, Wasserstoff, einem brennbaren, geruchlosen und endlich einem ätherartig riechenden Gase bestehen, welches letztere durch

Schwefelsäure vollständig absorbirt wird. Zur genaueren Untersuchung jenes Gasgemenges bediente ich mich des S. 269—270 beschriebenen Zersetzungsapparates; das entwickelte Gas mufste zunächst drei concentrirte Kalilauge enthaltende Kaliapparate, dann einen ähnlichen mit Schwefelsäure gefüllten Apparat (zur Absorption des riechenden Gases) und zuletzt noch eine Stücke von geschmolzenem Kalihydrat enthaltende Röhre durchstreichen, ehe es in das Quecksilbergasometer eintrat. Die Lösung des essigsauren Kali's mufs möglichst concentrirt und vor Allem frei von Chlorkalium seyn; denn die kleinste Menge des letzteren veranlafst die Bildung von Chlormethyl, dessen Gegenwart sich leicht an der grün gesäumten Flamme zu erkennen giebt, womit die entweichenden Gase verbrennen, wenn man sie in einem Cylinder mit atmosphärischer Luft mengt und entzündet *).

Nachdem durch 1 Stunde lang fortgesetzte Gasentwickelung alle atmosphärische Luft aus dem Zersetzungsgefäfs, den Waschapparaten und dem Gasometer verdrängt war, liefs ich zur besseren Mischung der Gase das Gasometer durch langsames Aufsteigen der Glocke bis zu drei Viertel sich damit füllen, während das Ende der Ableitungsröhre unter Quecksilber tauchte. Da dieser Behälter nicht so viel Gas fafste, als zur Bestimmung des specifischen Gewichtes, zur eudiometrischen Analyse und zur Verbrennung mit Kupferoxyd erforderlich war, so wurde die Glocke auf's Neue festgeschraubt und von dem Gase, welches nun wieder aus der Röhre r entwich, das Gefäfs zur Bestimmung des specifischen Gewichts und einige Eudiometerröhren

*) Auf ähnliche Weise lassen sich noch manche andere secundäre Producte darstellen; so erzeugt sich aus einer Mischung von valeriansaurem Kali und Chlorkalium statt des Valyls eine chlorhaltige ölartige Verbindung; eine stinkende schwefelhaltige Substanz wird erhalten, wenn eine gemengte Auflösung von essigsaurem Kali und Schwefelkalium der Einwirkung des galvanischen Stromes unterliegt, dessen Anode eine Platinplatte bildet.

über Quecksiber gefüllt. Der Inhalt des Gasometers läfst sich dann leicht durch Unterbindung der beiden Kautschukröhren p und v über den eingelegten Glasstäbchen absperren, nachdem man kurz zuvor die Gasentwickelung durch Unterbrechung des galvanischen Stromes sistirt hat, und zur weiteren Benutzung aufbewahren.

Zur Bestimmung der relativen Kohlenstoff- und Wasserstoffmenge des Gasgemisches diente eine an beiden Enden offne und wie bei der organischen Analyse mit frisch ausgeglühtem Kupferoxyd gefüllte Glasröhre, welche auf der einen Seite mit einem gewogenen Chlorcalcium- und Kaliapparat verbunden war, anderseits durch eine eingesetzte, mit ihrem andern Ende in das Kautschukrohr v des Gasometers mündende Glasröhre mit letzterem in Communication stand, wenn das Kautschukventil geöffnet war. Sobald das Kupferoxyd seiner ganzen Länge nach roth glühte, wurde die Schnur gelöst und dann durch gelinden Druck auf die Glocke des Gasometers das Gas im langsamen Strome durch den Verbrennungsapparat geleitet, bis eine hinreichende Menge Kohlensäure und Wasser gebildet war, worauf das Kautschukventil auf's Neue verschlossen wurde. Nachdem alsdann die Kalilauge in die vordere Kugel des Kaliapparates zurückgestiegen war, wurde die hintere, zum Gasometer führende Glasröhre durchschnitten, um noch die im Apparate befindliche Kohlensäure und Wasserdämpfe aufzusaugen.

Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs betrug bei einem solchen Versuch 0,2635 Grm. und die des Kaliapparates 0,247 Grm. Diese Zahlen entsprechen dem Verhältnifs von 1 Aeq. Kohlenstoff zu 2,60 Aeq. Wasserstoff, oder von 1 Vol. Kohlendampf zu 5,2 Vol. Wasserstoff.

Das specifische Gewicht des in einem kleinen Ballon über Quecksilber gesammelten Gasgemenges ergiebt sich aus dem folgenden Versuch zu 0,403.

Volumen des Gases im Ballon	211,3 Cbc.
Temperatur beim Verschliefsen	19,3° C.
Barometerstand	749,2mm
Abzuziehende Quecksilbersäule	15,0mm
Gewicht des Ballons mit Gas gefüllt bei 22° C. und 749,2mm Barometerstand	46,669 Grm.
Gewicht des Ballons mit Luft gefüllt . . .	46,819 „

Die weiteren Daten zur Ermittelung seiner Zusammensetzung liefert die eudiometrische Analyse, welche ausweist, dafs auch noch freier Sauerstoff in geringer Menge darin enthalten ist.

	beob. Vol.	Temp. C.	Barom.	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0° C. und 1m Druck
Angewandtes Volumen (feucht) . .	137,3	19,3°	747,2mm	31,5mm	89,6
Nach Absorption des Sauerst. (trocken)	132,0	19,0°	740,0	35,9	86,9.

Der Sauerstoffgehalt des Gases beträgt hiernach 3 pC.; das rückständige Gas wurde darauf in ein gröfseres Eudiometer übergefüllt und darin mit Sauerstoff verpufft. Bei diesem Versuche IIa und IIb wurden folgende Zahlen erhalten.

IIa.

	beob. Vol.	Temp. C.	Barom.	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0° C. und 1m Druck
Nach dem Ueberfüllen (feucht) . .	200,0	18,0°	749,0mm	373,4mm	67,6
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	475,9	17,4	751,2	92,3	287,6
Nach der Verbrennung (feucht) . .	345,6	18,0	751,1	225,6	165,4
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	283,2	17,7	748,4	288,6	122,3
Nach Zul. von Wasserstoff (trocken)	574,5	17,8	747,5	6,0	399,0
Nach der Verbrennung (feucht) . .	114,2	17,4	748,9	460,2	29,4.

II b.

	beob. Vol.	Temp. C.	Barom.	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0° C. und 1m Druck
Nach dem Ueberfüllen (feucht) . .	91,8	18,9°	740,2mm	476,3mm	21,26
Nach Zul. von Sauerstoff (feucht) . .	410,2	19,0	740,3	153,7	218,7
Nach der Verbrennung (feucht) .	366,2	19,0	740,4	197,1	180,43
Nach Absorption der Kohlens. (trocken)	341,4	18,0	744,0	222,1	167,15.

Es beträgt demnach die Menge

	des angewandten brennb. Gases	des verbrannten O	der gebildeten CO_2
Versuch II a	67,6	97,7	43,1
Versuch II b	21,26	30,3	13,3.

Verrechnet man diese Zahlen für ein Gemenge von Wasserstoff und Methyl, so ergiebt sich, dafs beide Male etwas weniger Sauerstoff verbraucht ist, als bei der Verbrennung hätte verschwinden müssen. Dieser Umstand deutet auf einen Gehalt von Methyloxyd hin, welches das Methyl in ziemlich constantem Verhältnisse zu begleiten scheint. Bezeichnet man nun die Menge des angewandten brennbaren Gases mit A, den bei der Verbrennung verschwundenen Sauerstoff mit B und die erzeugte Kohlensäure mit C, ferner den Gehalt des verbrannten Gasgemenges an Wasserstoff, Methyl und Methyloxyd beziehungsweise mit x, y, z, so erhält man die Gleichungen :

$$x + y + z = A$$
$$\tfrac{1}{2}\,x + 3\tfrac{1}{2}\,y + 3\,z = B$$
$$2\,y + 2\,z = C,$$

woraus sich für x, y und z folgende Werthe ergeben :

$$x = \frac{2\,A - C}{2}$$
$$y = \frac{4\,B - 2\,A - 5\,C}{2}$$
$$z = A + 3\,C - 2\,B.$$

Werden in diesen Gleichungen für A, B und C die gefundenen Zahlenwerthe substituirt, so findet man für die beiden verbrannten Gasvolumina (Versuch IIa und IIb) folgende Zusammensetzung :

	Versuch IIa	Versuch IIb
Wasserstoff	46,1	14,60
Methyl	20,0	6,10
Methyloxyd	1,5	0,56
Gesammtes Gasvolumen	67,6	21,26.

Es ergiebt sich demnach aus den Versuchen I und II für das gesammte Gasgemenge folgende procentische Zusammensetzung :

	IIa	IIb
Sauerstoff	3,0	3,0
Wasserstoff	66,0	66,6
Methyl	28,8	27,8
Methyloxyd	2,2	2,6
	100,0	100,0.

Das specifische Gewicht eines so zusammengesetzten Gemenges müfste 0,4123 betragen, was der obigen gefundenen Zahl : 0,403 sehr nahe kommt. Jene Zusammensetzung findet eine fernere Bestätigung durch die bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gefundenen Werthe des relativen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts der Gasmischung. Es enthalten nämlich :

	Kohlendampf	Wasserstoff
28,8 Vol. Methyl . . .	28,8 Vol.	86,4 Vol.
2,2 „ Methyloxyd .	2,2 „	6,6 „
66,0 „ Wasserstoff .	„ „	66,0 „
Zusammen	31,0 Vol.	159,0 Vol.

Das Verhältnifs von 31,0 Vol. Kohlendampf zu 159,0 Vol. Wasserstoff, oder von 1 Vol. Kohlendampf zu 5,13 Vol. Wasserstoff stimmt aber mit dem durch die Verbrennung mit Kupferoxyd gefundenen Zahlenverhältnifs (S. 281) von 1 : 5,21 sehr nahe überein.

Es ist zuvor erwähnt, dafs die bei der Elektrolyse des essigsauren Kali's entweichenden Gase eine durch Schwefelsäure absorbirbare Gasart enthalten. Abgesehen davon, dafs dieselbe schon den Geruch des essigsauren Methyloxyds im hohen Maafse besitzt, gewinnt die Vermuthung, dafs unter den Zersetzungsproducten der Essigsäure auch essigsaures Methyloxyd enthalten sey, aufserdem noch durch die analoge Zersetzung der Valeriansäure grofse Wahrscheinlichkeit.

In der Absicht, den procentischen Gehalt der sich entwickelnden Gase an diesem Körper und wo möglich seine Natur zu ermitteln, habe ich die obigen Versuche in der beschriebenen Weise mit einem solchen Gasgemenge wiederholt, welches vor dem Auffangen nicht durch Schwefelsäure geleitet war und daher den riechenden Bestandtheil noch enthielt. Es brannte, wie jenes, mit schwach leuchtender bläulicher Flamme. Eine unbestimmte Menge desselben aus dem Gasometer über glühendes Kupferoxyd geleitet, lieferte 0,249 Grm. Kohlensäure und 0,247 Grm. Wasser, was einem Verhältnisse von 1 Vol. Kohlendampf zu 4,851 Vol. Wasserstoff entspricht.

Das specifische Gewicht dieses Gasgemenges betrug 0,4373 nach dem folgenden Versuche :

Volumen des Gases im Ballon bei 18° C. und 741,0mm Druck	211,7 Cbc.
Gewicht des Ballons mit Gas gefüllt bei 19,0° C. und 749,0mm Barom.	42,4065 Grm.
Gewicht des Ballons mit Luft gefüllt	42,550 „

Zur Ermittelung des procentischen Gehalts des Gases an freiem Sauerstoff und dem riechenden Körper bestimmte ich in einem gemessenen Volumen (Versuch III) zuerst den letzteren durch Absorption mittelst einer mit Schwefelsäure getränkten Coakkugel und darauf den Sauerstoff durch Einbringung einer Phosphorkugel. Das übrig bleibende brennbare Gas wurde als-

dann in einem gröfsern Eudiometer (Versuch IV) mit Sauerstoff verbrannt.

III.

	beob. Vol.	Temp. C.	Barom.	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0° C. und 1m Druck
Anfängl. Volumen (feucht)	116,4	17,8°	747,2mm	21,2mm	77,67
Nach Absorpt. durch Schwefelsäure (trocken) . . .	113,8	17,9	746,0	24,8	77,03
Nach Absorption des Sauerst. (trocken)	113,0	17,6	746,0	25,1	76,5

IV.

Nach dem Ueberfüllen (feucht) . .	190,6	17,8	746,0	378,2	63,1
Nach Zul. von Sauerstoff (feucht) . .	373,9	17,9	744,7	192,4	188,4
Nach der Verbrennung (feucht) . .	208,6	18,0	743,8	359,6	72,17
Nach Absorption der Kohlens. (trocken)	105,3	18,2	745,9	465,7	27,66
Nach Zul. von Wasserstoff (trocken) .	311,5	18,0	750,6	255,7	144,63
Nach der Verbrennung (trocken) .	182,6	18,1	750,6	386,5	62,35.

Nach dem letzten Versuche erfordern die angewandten 63,1 Vol. des mit Schwefelsäure und Phosphor behandelten Gases zur Verbrennung 97,64 Vol. Sauerstoff und haben damit 44,51 Vol. Kohlensäure erzeugt. Berechnet man diese Zahlen mit Hülfe der obigen Gleichungen für ein Gemenge von Wasserstoff, Methyl und Methyloxyd, so zeigt sich, dafs die 63,1 Vol. aus 40,85 Vol. Wasserstoff, 20,9 Vol. Methyl und 1,35 Vol. Methyloxyd bestehen. Mit Berücksichtigung der sich aus dem Versuch III ergebenden Resultate erhält man hiernach für obige

Gasmischung folgende procentische Zusammensetzung, wobei das durch Schwefelsäure absorbirbare Gas als essigsaures Methyloxyd aufgeführt ist:

Sauerstoff	0,7
Wasserstoff	63,8
Methyl	32,6
Methyloxyd	2,1
Essigsaures Methyloxyd	0,8
	100,0.

Das specifische Gewicht einer solchen Mischung müfste 0,443 betragen, welche Zahl sich von der gefundenen 0,437 nicht weit entfernt. Es wiegen nämlich:

	Volumprocente		Spec. Gew.		
Sauerstoff . . .	0,7	×	1,1092	=	0,7644
Wasserstoff . . .	63,8	×	0,0691	=	4,4086
Methyl	32,6	×	1,0365	=	33,7899
Methyloxyd . . .	2,1	×	1,5893	=	3,3375
Essigs. Methyloxyd	0,8	×	2,5567	=	2,0454
			Zusammen		44,3485

$$\frac{44{,}3485}{100} = 0{,}443.$$

Berechnet man die in jenem Gasgemenge enthaltenen relativen Kohlenstoff- und Wasserstoffvolumina, so ergiebt sich, da:

		Kohlendampf	Wasserstoff
63,8 Vol. H	enthalten	„	63,8 Vol.
32,6 „ $C_2 H_3$	„	32,6 Vol.	97,8 „
2,1 „ $C_2 H_3 O$	„	2,1 „	6,3 „
0,8 „ $C_2 H_3 O . Ac$	„	1,2 „	2,4 „
ein Verhältnifs von		35,9 Vol.	zu 170,3 Vol.,

oder von 1 Vol. Kohlendampf auf 4,74 Vol. Wasserstoff, was dem durch Verbrennung des Gases mit Kupferoxyd erhaltenen Resultate (1 Vol. Kohlendampf auf 4,85 Vol. Wasserstoff) ziemlich nahe kommt.

Jene procentische Zusammensetzung erhält eine weitere

Bestätigung durch die eudiometrische Verbrennung des nämlichen Gasgemenges, woraus der riechende Bestandtheil nicht entfernt, sondern welches zuvor nur vom Sauerstoff befreit ist.

Es wurden folgende Zahlen abgelesen :

V.

	beob. Vol.	Temp. C.	Barom.	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0° C. und 1m Druck
Angewandtes Gasvolumen (feucht)	138,0	18,2°	750,5mm	432,6mm	39,11
Nach Zul. von Sauerstoff (feucht) . .	360,6	18,3	750,2	206,4	178,5
Nach der Verbrennung (feucht) .	263,9	18,2	750,1	303,9	106,8
Nach Absorption der Kohlens. (trocken)	213,9	18,2	748,4	354,0	78,9.

Zur Verbrennung von 39,1 Vol. jenes Gases sind demnach 60,5 Vol. Sauerstoff verbraucht und dabei 27,9 Vol. Kohlensäure erzeugt. Berechnet man aber die Sauerstoffmenge, welche erforderlich ist, um 63,8 Vol. Wasserstoff, 32,6 Vol. Methyl, 2,1 Vol. Methyloxyd und 0,8 Vol. essigsaures Methyloxyd zu verbrennen, und ferner die Kohlensäuremenge, welche dabei gebildet werden mufs, so erhält man von den gefundenen Zahlen wenig abweichende Werthe. Es erfordern nämlich :

		Sauerstoff		Kohlensäure
63,8 Vol.	Wasserstoff	z. Verbr. 31,9 Vol.	u. erzeugen	„
32,6 „	Methyl	„ „ 114,1 „	„ „	65,2 Vol.
2,1 „	Methyloxyd	„ „ 6,3 „	„ „	4,2 „
0,8 „	essigs. Methyloxyd	„ „ 2,8 „	„ „	2,4 „
99,3 Vol.		„ „ 155,1 Vol.	„ „	71,8 Vol.

oder 39,1 Vol. bedürfen zur Verbrennung 61,0 Vol. Sauerstoff (gefunden 60,5 Vol.) und geben 28,2 Vol. Kohlensäure (gefunden 27,9 Vol.).

Den obigen Thatsachen zu Folge ist der Gehalt der durch Elektrolyse des essigsauren Kalis erhaltenen Gase an demjenigen Körper, welcher ihnen den eigenthümlichen ätherartigen Geruch verleiht, so gering, dafs wenn dieser, wie jene Versuche darzulegen scheinen, aus essigsaurem Methyloxyd besteht, es unmöglich ist, ihn daraus durch Temperaturerniedrigung zu condensiren. Ein in dieser Absicht angestellter Versuch blieb auch gänzlich erfolglos. Uebrigens stimmt die beobachtete Absorption desselben durch Schwefelsäure ganz mit dem bekannten Verhalten des essigsauren Methyloxyds überein. Die Schwefelsäure, welche zur Absorption dieses Bestandtheils diente, wurde dadurch gelblich gefärbt und bräunte sich beim Erwärmen unter Entwickelung essigsaurer und schwefligsaurer Dämpfe.

Als die vorstehenden Versuche bereits beendet waren, wurde ich gewahr, dafs ein Gasvolumen, welches aus $^1/_3$ Methyl und $^2/_3$ Wasserstoff besteht, das nämliche specifische Gewicht besitzt, wie eine aus $^2/_3$ Grubengas und $^1/_3$ Wasserstoff zusammengesetzte Mischung, dafs beide ferner die nämliche absolute Kohlenstoff- und Wasserstoffmenge enthalten, und dafs sie daher nicht nur ein gleiches Volumen Sauerstoff zur Verbrennung erfordern, sondern auch gleich viel Kohlensäure erzeugen müssen. Es könnte deshalb aus jenen Beobachtungen über die bei der elektrochemischen Zerlegung der Essigsäure auftretenden, gasförmigen Producte eben so gut gefolgert werden, dafs sie Wasserstoff und Grubengas enthalten.

Um jeden Zweifel hierüber zu beseitigen, habe ich versucht, das Methyl daraus rein darzustellen. Ich bediente mich hierzu des S. 269 u. 270 beschriebenen Zersetzungsapparates, welcher gestattet, die an jedem Pole auftretenden Producte gesondert zu sammeln. Die das Platinblech als positiven Pol enthaltende innere Zelle war oben durch einen Kork verschlossen, welcher aufser dem die Leitung des Stromes vermittelnden Platindraht noch das Gasleitungsrohr enthielt, aus dem das entweichende

Gas zunächst durch zwei mit concentrirter Lauge gefüllte Kaliapparate, dann durch ein ähnliches Schwefelsäure enthaltendes Gefäfs strömte, welches theils zum Trocknen, theils zur Absorption des essigsauren Methyloxyds bestimmt war, um zuletzt, nachdem alle Luft verdrängt war, in dem Gasometer über Quecksilber aufgefangen zu werden. Das so gesammelte Gas war gleichwohl noch kohlensäurehaltig, da die beiden Kaliapparate nicht hinreichten, alle Kohlensäure zu absorbiren, welche begreiflicher Weise aus der gesonderten Zelle sich in viel reichlicherem Maafse entwickeln mufs, als bei der früheren Anordnung, weil das gleichzeitige Freiwerden der Essigsäure am positiven Pole die Bildung eines kohlensauren Salzes verhindert.

Die eudiometrische Analyse dieses Gemenges, welches, wie ein besonderer Versuch auswies, frei von Sauerstoff war, gab folgendes Resultat:

VI.

	beob. Vol.	Temp. C.	Barom.	Quecksilbersäule über d. Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. u. 1m Druck
Anfängl. Volumen (feucht)	121,9	17,3°	738,6mm	18,2mm	80,9
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	90,9	17,2	744,8	44,9	59,86

VII.

Nach dem Ueberfüllen (feucht)	114,1	17,5°	744,9mm	457,4mm	29,23
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) .	452,0	17,5	745,2	115,7	261,1
Nach der Verbrennung (feucht)	374,0	17,6	745,2	192,5	188,9
Nach Absorpt. der Kohlensäure (trock.) .	293,5	17,1	746,0	273,6	130,5

Demnach besteht das Gasgemenge aus 26,0 pC. Kohlensäure und 74,0 pC. eines brennbaren Gases, von dem nach Versuch VII 29,23 Vol. 101,37 Vol. Sauerstoff erfordern und

damit 58,4 Vol. Kohlensäure liefern, welche letztere Zahlen fast genau dem Verhältnifs von 1 : 3½ : 2 entsprechen. Das am positiven Pole neben Kohlensäure auftretende Gas ist also wirklich Methylgas; es enthält keine Spur von Grubengas, welches nur das Doppelte seines Volumens an Sauerstoff braucht und nur ein dem seinigen gleiches Vol. Kohlensäure erzeugt. Die gefundenen Zahlenresultate kommen folgender procentischer Zusammensetzung am nächsten:

Kohlensäure	26,0
Methyl	69,3
Methyloxyd	4,7
	100,0.

Das specifische Gewicht dieser Mischung würde 1,188 betragen, womit die durch den nachfolgenden Versuch gefundene Zahl 1,172 gut übereinstimmt:

Volumen des Gases im Ballon bei 17,3° C. und 717,6mm Druck . . . . . 212 Cbc.

Gewicht des Ballons mit Gas gefüllt bei 17,2° und 738,6mm Barometerstand . . . . . 53,826 Grm.

Gewicht des Ballons mit Luft gefüllt . . 53,796 Grm.

Das nach Absorption der Kohlensäure (Versuch VI) zurückbleibende Gas, Methyl mit ein wenig Methyloxyd gemengt, besitzt folgende Eigenschaften. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich im Wasser und verbrennt mit bläulicher schwach leuchtender Flamme. Alkohol löst davon ohngefähr sein gleiches Volumen auf und verschluckt es ohne Rückstand; es wird aber weder von wasserfreier Schwefelsäure, noch von Antimonsuperchlorid absorbirt. Es stimmt daher so völlig mit dem aus dem Cyanäthyl *) durch Zersetzung mit Kalium erhaltenen Methyl überein, dafs wenn man von der geringen Menge Methyloxyd absieht, welches jenem beigemengt ist, die Identität beider wohl nicht in Zweifel

*) Ann. d. Chem. Bd. LXV, S. 269 ff.

gezogen werden kann. Was die frühere Angabe betrifft, das Cyanmethyl besitze einen schwach ätherartigen Geruch, so dürfte anzunehmen seyn, dafs derselbe von einer Spur von beigemengtem Cyanäthyldampf herrührt, und dafs es im reinen Zustande gleich dem Methyloxyd und Methylchlorür völlig geruchlos ist. Das Methyl unterscheidet sich von dem Grubengase, mit dem es sonst grofse Aehnlichkeit besitzt, sehr bestimmt durch seine Auflöslichkeit in Alkohol, so wie auch durch sein Verhalten gegen Chlor im Uebermaafs, wodurch das Methyl im Kohlensesquichlorid, Grubengas in Kohlensuperchlorid verwandelt wird.

Schliefslich verdient bemerkt zu werden, dafs die bei Anwendung zweier Zersetzungszellen am negativen Pole auftretenden gasförmigen Producte kein kohlenstoffhaltiges Gas enthalten, sondern nur aus Wasserstoff bestehen.

Den mitgetheilten Beobachtungen zu Folge erleidet die Essigsäure im Kreise des galvanischen Stromes durch den Sauerstoff eine Oxydation in dem Sinne, dafs sie dabei in Kohlensäure und Methyl verwandelt wird, welche beide am positiven Pole erscheinen, während am negativen Pole nur Wasserstoff auftritt, und dafs dabei aufserdem noch ein kleiner Theil des Methyls in Methyloxyd übergeht. Wenn man die geringe Menge des letzteren unberücksichtigt läfst, so müfste dieser Vorstellung gemäfs 1 Aeq. Essigsäure 2 Vol. Wasserstoff, 2 Vol. Methylgas und 4 Vol. Kohlensäure geben, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist :

$$HO \,.\, (C_2\, H_3)\, C_2\, O_3 = \begin{cases} H & 2 \text{ Vol.} \\ C_2\, H_3 & 2 \text{ Vol.} \\ 2\, C\, O_2 & 4 \text{ Vol.} \end{cases}$$

Es müfsten demnach die aus einer gemeinsamen Zersetzungszelle sich entwickelnden gasförmigen Producte des essigsauren Kali's gleiche Volumina Wasserstoff und Methyl enthalten. Da indefs, wie sich aus den Versuchen II, IV und V ergiebt,

nahezu die doppelte Menge Wasserstoff entbunden wird, ohne dafs ein entsprechendes Volumen Sauerstoff zum Vorschein kommt, so darf man hieraus schliefsen, dafs nebenbei noch eine Wasserzersetzung stattfindet und dafs der dadurch entbundene Sauerstoff (dessen Menge weit beträchtlicher seyn mufs, als der geringe Antheil Methyloxyd zu seiner Bildung erfordert), sich der Elemente eines Theils des gleichzeitig frei werdenden Methyls bemächtigt und diese zu Wasser und Kohlensäure oxydirt. Daraus würde aber folgen, dafs auch die Menge der erzeugten Kohlensäure im Verhältnifs zu dem Methyl viel gröfser seyn mufs, als die obige Formel voraussetzt. Um hierüber Aufklärung zu erhalten, habe ich das in einer gesonderten Zersetzungszelle wie oben am positiven Pole entwickelte Gemenge von Methyl und Kohlensäure untersucht, welches zur Entfernung der möglicher Weise mit fortgerissenen essigsauren Dämpfe blofs durch einen mit Wasser gefüllten Kaliapparat gestrichen war.

VIII.

	beob. Vol.	Temp. C.	Barom.	Quecksilbersäule über d. Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. u. 1m Druck
Angewandtes Volumen (feucht)	110,2	17,0°	764,0mm	25,3mm	73,27
Nach Absorpt. d. Kohlensäure (trocken) .	35,3	15,8	753,3	99,0	21,96.

Das untersuchte Gemenge enthält demnach auf 21,96 Vol. Methyl 51,31 Vol. Kohlensäure, oder auf 1 Vol. des ersteren 2⅓ Vol. der letzteren (statt 2 Volumina, wie die obige Formel verlangt). Diese Beobachtung dürfte genügen, um darzuthun, dafs mit der Elektrolyse der Essigsäure auch in einer sehr concentrirten Auflösung von essigsaurem Kali gleichzeitig noch eine Wasserzersetzung verbunden ist, welche vielleicht durch Schwächung des Stromes vermindert oder gar vermieden werden kann.

Möge es mir an diesem Orte gestattet seyn, den Herren Professoren Playfair und Bunsen, welche mir während meines Aufenthaltes in London und Marburg die Benutzung ihrer chemischen Laboratorien zur Ausführung der obigen Versuche freundschaftlichst gestatteten, hierfür meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ueber einige Verbindungen aus der Chinonreihe; von *F. Wöhler.*

Ueber die relative Aequivalentzusammensetzung des Chinons kann kein Zweifel mehr obwalten. Im Bd. LXV, S. 349 dieser Annalen ist angegeben, dafs die ursprünglich von Woskresensky gefundene Zusammensetzung die richtige ist. Es war aber noch zweifelhaft, ob das Atomgewicht $C^{24} H^8 O^8$ oder das nur halb so grofse $C^{12} H^4 O^4$ das richtige sey. Ich glaubte früher dem ersteren den Vorzug geben zu müssen, weil nur mit diesem die Zusammensetzung der von mir dargestellten Schwefelverbindungen übereinstimmend zu seyn schien *). Aber durch die folgende schöne Arbeit über die chlorhaltigen Verwandlungsproducte der Chinasäure hat nun Hr. Dr. Städeler gezeigt, dafs die Zusammensetzung aller zu der einfachen Formel $C^{12} H^4 O^4$ pafst. Diefs gab uns Veranlassung auch jene Schwefelverbindungen einer neuen Untersuchung zu unterwerfen. Dadurch ist die Zusammensetzung dieser Körper berichtigt und auch durch sie die Formel $C^{12} H^4 O^4$ für das Chinon als die wahrscheinlichere bestätigt worden. Diese Untersuchung

*) Diese Ann. LI, S. 145.

führte aufserdem zur Entdeckung noch einiger ganz merkwürdiger, neuer Schwefelwasserstoffverbindungen des Hydrochinons, die ich in dem Folgenden im Zusammenhang mit jenen Berichtigungen beschreiben will. Hr. Dr. Städeler hat die grofse Mühe übernommen, von allen diesen Körpern die Analysen zu machen, was ich aus Dankbarkeit und als sichere Bürgschaft für die Richtigkeit der Zahlen erwähne.

Braunes Sulfohydrochinon, $C^{12} H^5 O^4 S^2$. Dieser Körper entsteht bekanntlich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Chinon, mit der Vorsicht, dafs von letzterem noch unverändert bleibt. Es hat sich nun gezeigt, dafs seine Bildung von der gleichzeitigen Bildung von grünem Hydrochinon begleitet und bedingt ist, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit mitgefällt wird und sich in veränderlicher Menge der Schwefelverbindung beimengt, daher auch deren Farbe zwischen schwarzbraun und rothbraun variiren kann. Diese früher nicht bemerkte Beimengung ist die Ursache, warum die früheren Analysen die Menge des Kohlenstoffs zu hoch und die des Schwefels zu niedrig gaben. Der nach der obigen Formel berechnete Kohlenstoffgehalt beträgt 51,06, der Schwefelgehalt 22,74. Die neueren Analysen, deren specielle Anführung ich für überflüssig halte, haben freilich ebenfalls nur Annäherungen zu diesen Zahlen gegeben, weil es nicht gelang den Körper völlig frei von Hydrochinon zu erhalten, dessen Einmengung übrigens durch Alkohol, worin die Schwefelverbindung so löslich ist, leicht nachzuweisen war.

Aus 2 Aeq. Chinon und 2 Aeq. Schwefelwasserstoff entsteht also 1 Aeq. Sulfohydrochinon, $C^{12} H^5 O^4 S^2$, und 1 Aeq. grünes Hydrochinon, $C^{12} H^5 O^4$.

Gelbes Sulfohydrochinon, $C^{12} H^6 O^4 S$. Es entsteht, wenn man das Vorhergehende, in Wasser suspendirt, der weiteren Einwirkung von Schwefelwasserstoff aussetzt. Am besten erhält man es, wenn man eine Lösung von Chinon in Alkohol

mit Schwefelwasserstoffgas sättigt, wobei sie zuerst dunkelbraun, zuletzt hellgelb und durch feine Krystalle von abgeschiedenem Schwefel getrübt wird. Sie entsteht ferner, ebenfalls unter Abscheidung von Schwefel, wenn man die Lösung des braunen Sulfohydrochinons in Alkohol mit Schwefelwasserstoff sättigt. Diese Abscheidung von Schwefel hatte ich früher übersehen; was ich also früher unter dem obigen Namen beschrieben und analysirt habe, enthielt freien Schwefel beigemengt. Hieraus erklären sich die unrichtigen Resultate der früheren Analysen und die Unrichtigkeit der daraus abgeleiteten Formel.

Die reine Verbindung erhält man als eine gelbliche krystallinische Masse, wenn man die vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Alkohollösung im leeren Raum verdunsten läfst. Sie schmilzt schon unter 100° unter partieller Zersetzung. Ihre Alkohollösung, die unangenehm hepathisch und zugleich zusammenziehend schmeckt, giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen weifsen Niederschlag, zum Beweis, wie es scheint, dafs sie den Schwefel nicht in Form von Schwefelwasserstoff enthält. Mit einer Chinonlösung übergossen wird sie in braunes Sulfohydrochinon verwandelt, unter gleichzeitiger Bildung von grünem und von farblosem Hydrochinon, deren Entstehung hierbei ebenfalls früher übersehen worden war. 2 Aeq. gelbes Sulfohydrochinon geben mit 1 Aeq. Chinon, 1 Aeq. braunes Sulfohydrochinon und zugleich 1 Aeq. farbloses und 1 Aeq. grünes Hydrochinon.

Bei der Bildung dieser gelben Schwefelverbindung treten zu 1 Aeq. der braunen die Elemente von 1 Aeq. Schwefelwasserstoff in einer solchen Weise, dafs dadurch die in der letzteren enthaltenen 2 Schwefelatome aus der Verbindung frei ausgeschieden werden.

Die gefundenen und die berechneten Zahlen sind folgende :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C^{12}	57,16	56,53	„
H^6	4,75	4,95	„
S	12,73	12,84	12,24
O^4	25,36	25,68	„

Die Körper, die ich unter dem Namen *Chlorsulfochinone* beschrieben habe und die durch Einwirkung von Chlorgas auf die vorhergehenden entstehen, sind, wie aus dem Obigen vermuthet werden kann, sehr wahrscheinlich nur Gemenge von chlor- und schwefelhaltigen Producten, mit deren näherer Untersuchung ich mich nicht beschäftigt habe.

Hydrochinon-Sulfhydrat *). Das farblose Hydrochinon, $C^{12}H^6O^4$, hat die sonderbare Eigenschaft, sich in zweierlei Proportionen mit Schwefelwasserstoff zu verbinden und damit zwei wohl krystallisirende Körper zu bilden, die den hinzugetretenen Schwefelwasserstoff offenbar als solchen enthalten.

a. *Das rhomboëdrische Sulfhydrat,* $3(C^{12}H^6O^4)+2HS$, entsteht, wenn in eine kalte, gesättigte Lösung von farblosem Hydrochinon Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Die Verbindung fängt sogleich an, sich in kleinen glänzenden Krystallen abzuscheiden. Erwärmt man dann die Flüssigkeit gelinde, während man noch fortwährend das Gas hindurchströmen läfst, so löst sich das Krystallpulver wieder auf und bildet dann beim ruhigen und langsamen Erkalten gröfsere Krystalle. Es sind sehr regelmäfsige, farblose, durchsichtige Rhomboëder, höchst

*) Dieser Name, der eigentlich ein von Schwefelwasserstoff als Sulfid mit einer Schwefelbase gebildetes Schwefelsalz ausdrückt, ist nicht ganz genau, da diese Verbindungen salzähnliche Körper der Art offenbar nicht sind, sondern eher als Verbindungen betrachtet werden können, welche Schwefelwasserstoff an der Stelle von sogenanntem Krystallwasser enthalten. Indessen kann ich vorläufig keinen besseren finden.

ähnlich kleinen Kalkspathrhomboëdern. Sie müssen rasch zwischen Papier ausgepreſst und im leeren Raum rasch getrocknet werden. Sie sind dann geruchlos und erhalten sich trocken unverändert. Aber mit Wasser benetzt, entwickeln sie sogleich den Geruch nach Schwefelwasserstoff und wird ihre Auflösung zum Sieden erhitzt, so zerlegen sie sich rasch in Schwefelwasserstoffgas und in farbloses Hydrochinon. Eben so verhalten sie sich mit Alkohol und beim Schmelzen für sich. Mit essigsaurem Bleioxyd verwandeln sie sich in Afterkrystalle von schwarzem Schwefelblei unter Bildung der weiter unten beschriebenen Verbindung von essigsaurem Bleioxyd mit Hydrochinon.

Die für ihre Zusammensetzung gefundenen und berechneten Zahlen sind :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C^{36}	59,37	58,70	„
H^{20}	5,48	5,51	„
S^{2}	8,81	8,86	8,71
O^{12}	26,34	26,93	„

Die Schwefelmenge II. wurde aus der mit essigsaurem Bleioxyd gebildeten Menge von Schwefelblei bestimmt, die Schwefelmenge I. wie gewöhnlich durch Verbrennung der Krystalle mit einem Gemenge von gebranntem Marmor und Salpeter und Fällung der Schwefelsäure mit Barytsalz.

b. *Das prismatische Sulfhydrat*, $2\,(C^{12}\,H^{6}\,O^{4}) + HS$, entsteht, wenn man in eine gesättigte, ungefähr 40° warme Lösung von farblosem Hydrochinon Schwefelwasserstoffgas leitet. Es bildet sehr lange, farblose Primen, in der Form ganz verschieden von dem Vorhergehenden, im Verhalten aber ganz gleich damit. Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden		
C^{24}	60,79	„	„	„
H^{18}	5,47	„	„	„
S	6,77	6,76	6,95	6,66
O^8	26,97	„	„	„

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs auch die Verbindung $C^{12}H^6O^4 + HS$ existirt. Diese würde dann 12,6 pC. Schwefel enthalten.

Verbindung von Hydrochinon mit essigsaurem Bleioxyd, $2\,\dot{Pb}\,\overline{Ac} + C^{12}H^6O^4 + 3\,\dot{H}$. Vielleicht am richtigsten zu betrachten als $(\dot{Pb}\,\overline{Ac} + C^{12}H^6O^4) + (\dot{Pb}\,\overline{Ac} + 3\,\dot{H})$. Sie wurde zufällig beobachtet bei der Analyse des Hydrochinon-Sulfhydrats mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd, wobei sie sogleich auszukrystallisiren anfing. Man erhält sie unmittelbar, wenn man farbloses Hydrochinon in einer mäfsig concentrirten und erwärmten Lösung von essigsaurem Bleioxyd auflöst, bei deren Erkalten sie auskrystallisirt.

Sie bildet schiefe rhombische Prismen, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser und ohne Zersetzung. In kaltem Alkohol ist sie fast unlöslich, von heifsem aber scheint sie zersetzt zu werden, gleich wie von Aether, der schon in der Kälte Hydrochinon auszieht. Bei 100° verlieren die Krystalle ihr Wasser und werden milchweifs, mit Beibehaltung ihrer Form, selbst noch bei 180°. Dann schmelzen sie und werden zersetzt.

Wird die concentrirte Lösung dieser Verbindung mit einer Lösung von Chinon vermischt, so scheidet sich reines grünes Hydrochinon aus. Dieses scheint also nicht die Fähigkeit zu haben, sich mit essigsaurem Bleioxyd zu verbinden.

Zur Analyse wurde die Verbindung über Schwefelsäure getrocknet. Der gefundene Wassergehalt betrug 5,23 pC., der berechnete ist 5,84.

Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden
Pb^2	48,27	47,33
C^{20}	26,00	26,34
H^{15}	3,23	3,10
O^{13}	22,50	23,23.

Ueber die chlorhaltigen Zersetzungsproducte der Chinasäure.

von Dr. *G. Städeler*,
Assistent am chemischen Laboratorium zu Göttingen.

Die folgende Arbeit ist einerseits als eine Fortsetzung der Untersuchungen zu betrachten, die ich über die Einwirkung von Chlor im Ausscheidungszustande auf organische Körper begonnen und wovon ich die ersten Resultate Bd. LXI, S. 101 dieser Annalen mitgetheilt habe, andererseits als eine Vervollständigung der Geschichte des Chinons, insofern die gegenwärtige Untersuchung das Verhalten der Chinasäure und die aus ihr hervorgehenden Zersetzungsproducte betrifft.

Wird diese Säure mit einem Chlorentwicklungsgemisch der Destillation unterworfen, so erhält man, unter heftiger Einwirkung, eine saure Flüssigkeit und ein gelbes krystallinisches Sublimat.

Die Flüssigkeit enthält Ameisensäure und denselben ölförmigen Körper aufgelöst, den ich a. a. O. S. 114 unter dem vorläufigen Namen α Oel beschrieben habe. Er ist, wie ich seitdem gefunden, ein allgemeines Zersetzungsproduct organischer Stoffe durch Chlor und ich hoffe die Zusammensetzung und Eigenschaften dieses Körpers in der Kürze ausführlich mittheilen zu können.

Das krystallinische Sublimat ist ein Gemenge von 4 Körpern, welche ihrer Zusammensetzung nach Glieder der Chinonreihe ausmachen. Sie können als Chinon betrachtet werden, in denen 1, 2, 3 oder sämmtliche Wasserstoffäquivalente ausgetreten und durch eine gleiche Anzahl von Chloräquivalenten ersetzt sind. Alle Glieder dieser Gruppe haben die Eigenthümlichkeit des Chinons, Wasserstoff aufzunehmen und damit den Hydrochinonen analoge Verbindungen zu bilden, beibehalten. Das letzte Glied ist bereits bekannt, es ist das von Erdmann entdeckte Chloranil; die übrigen glaube ich am zweckmäfsigsten durch die Namen *Chlorchinon*, *Bichlorchinon* und *Trichlorchinon* bezeichnen zu können.

Woskresensky's Chlorchinon ist eine Wasserstoffverbindung des Trichlorchinons und wird defshalb den Namen gelbes Trichlorhydrochinon erhalten müssen.

Bei Anwendung von 1 Thl. chinasaurem Salz (chinasaurem Kupferoxyd *)) mit 4 Thln. eines Gemisches von Braunstein und Kochsalz **) und 4 Thln. Schwefelsäure, welche mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt ist, scheint die gröfste Ausbeute an festen Producten erhalten zu werden. Es ist nicht zweckmäfsig mehr als 20—25 Grm. chinasaures Salz zu einer Operation zu verwenden. Anfangs bläht sich das Gemisch sehr stark auf, es entweicht Kohlensäure und zugleich etwas Chlor, doch ist das Freiwerden des letzteren beendigt, sobald der Siedepunkt erreicht ist. Man läfst rasch fortsieden und leitet die Dämpfe durch ein 5—6 Fufs langes Glasrohr, welches man am oberen Ende nur so weit abkühlt, dafs die im vorgelegten Kolben sich sammelnden Producte nicht heifs werden, wofür

*) Im hiesigen Laboratorium bereitet durch wechselseitige Zersetzung von syrupförmigem, unkrystallisirbarem chinasauren Kalk, welcher aus einer Chininfabrik erhalten war, mit schwefelsaurem Kupferoxyd.

**) 3 Thle. Kochsalz und 2 Thle. Braunstein.

man noch durch Auflegen kalter, nasser Tücher Sorge trägt. Die Destillation ist beendigt, wenn die Menge des ölartigen, später erstarrenden Products nur noch unbedeutend ist. Das weit schwerer flüchtige Chloranil überzieht die Wände des Kolbens und es gelingt bei mäfsiger Abkühlung des oberen Endes des Leitungsrohrs leicht, das aus dem Kolben entweichende Chloranil hier fast vollständig zu condensiren und von den übrigen festen Producten zu trennen. Diese werden auf einem Filtrum gesammelt, einige Male mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Die getrocknete Masse wird zerrieben und wiederholt mit kleinen Quantitäten kalten Alkohols digerirt, so lange dieser noch intensiv gelb gefärbt wird. Der Rückstand ist Bichlorchinon mit kleinen Quantitäten von Trichlorchinon und Chloranil, der Alkohol hat Chlorchinon und Trichlorchinon gelöst, welche durch Zusatz von Wasser ausgefällt werden können.

I. *Chlorchinon.*

Die Untersuchung des Chlorchinons macht den bei weitem mühevollsten Theil dieser Arbeit aus. Es ist eine grofse Menge von Chinasäure geopfert worden, um diesen Körper rein darzustellen, ohne dafs meine Bemühungen durch günstige Resultate belohnt wurden. Ich kann daher die Existenz des Chlorchinons nicht durch gut stimmende Analysen beweisen, die Gründe aber, welche mich veranlafsten den in Frage stehenden Körper für dasselbe zu halten, scheinen der Art zu seyn, dafs sie auch bei Anderen Geltung finden werden.

Schon das unbewaffnete Auge erkennt, dafs die aus der Alkohollösung durch Wasser ausgeschiedenen gelben Krystalle ein Gemenge von zarten Nadeln und Blättchen sind, was noch deutlicher durch das Mikroscop erkannt wird. Die Nadeln sind Chlorchinon, die Blättchen Trichlorchinon.

Löst man das Gemenge in einer kleinen Quantität siedenden

Alkohols, so schiefst zuerst ein Theil des Trichlorchinons in grofsen gelben Blättern an und später entstehen feine Nadeln, welche diese Blätter innig durchweben. Filtrirt man die Lösung ab, sobald sich Nadeln zu bilden anfangen und schlägt alles Gelöste durch Wasser nieder, so hat man zwar ein Gemenge, welches ärmer an Trichlorchinon ist, aber so oft auch diese Operation wiederholt wird, so scheiden sich doch immer von Neuem Trichlorchinonkrystalle ab.

Es müfste allerdings zuletzt ein Punkt eintreten, wo die Menge des beigemischten Trichlorchinons so gering wäre, dafs sie keinen wesentlichen Einfluſs auf das Resultat der Analyse haben könnte, doch ist mit dem Ausfällen durch Wasser stets ein grofser Verlust verbunden, so dafs in kurzer Zeit das Material unter den Händen verschwindet. Versucht man dagegen den Alkohol durch Verdampfen zu entfernen, so wird ein grofser Theil dieses Körpers verflüchtigt oder zersetzt.

Da das Chlorchinon in siedendem Wasser ziemlich leichtlöslich ist und sich beim Erkalten wieder ausscheidet, so durfte ich hoffen, dafs auf diese Weise eine Trennung von dem nur wenig löslichen Trichlorchinon zu erreichen sey. Es zeigte sich aber, dafs der letztere Körper in einer Lösung von Chlorchinon weit löslicher ist wie im reinem Wasser; beim Erkalten der Lösung wurde stets ein Gemenge von Blättern und Nadeln erhalten.

Auch mit andern Lösungsmitteln habe ich Trennungsversuche angestellt, der Erfolg war aber nicht günstiger.

Um wenigstens annähernd die Zusammensetzung des in Frage stehenden Körpers zu erfahren, blieb mir nichts übrig als das Gemisch von beiden Körpern zu analysiren. Ich habe defshalb nicht nur das aus der Alkohollösung durch Wasser niedergeschlagene (I.), sondern auch das, aus der im Sieden gesättigten wässerigen Lösung abgeschiedene Gemenge (II.) von Chlorchinon und Trichlorchinon analysirt.

I. 0,268 Grm. gaben 0,3875 Kohlensäure und 0,0277 Wasser.

0,234 Grm. gaben 0,391 Chlorsilber.

II. 0,2275 Grm. gaben 0,326 Kohlensäure und 0,026 Wasser.

Diefs giebt in Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff *)	39,48	39,13
Wasserstoff	1,15	1,27
Chlor	41,31	„
Sauerstoff	18,06	„
	100,00.	

Die Resultate nähern sich der Formel : $C^{12} H^8 Cl O^4 + C^{12} H Cl^8 O^4$, sie fordert :

Kohlenstoff	40,73
Wasserstoff	1,13
Chlor	40,06
Sauerstoff	18,08
	100,00.

Das Gemenge würde demnach aus nahezu gleichen Aequivalenten von beiden Körpern bestehen. Zwar könnte man es, den Analysen zufolge, auch als eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Chlorchinon und Trichlorchinon betrachten, der eine geringe Menge des letzteren Körpers mechanisch beigemengt wäre, so weit jedoch das Auge hierüber entscheiden kann, ist die Menge der Blättchen weit gröfser als einer so unbedeutenden Verunreinigung entspricht und aufserdem steht die, vom beigemengten Trichlorchinon möglichst freie Verbindung in ihren Eigenschaften dem Chinon so nahe, dafs sich schon dadurch die Ansicht aufdrängt, sie sey ein Chinon, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor vertreten ist.

*) C = 75,12. H = 12,48.

Die Formel des Chlorchinons wäre also : $C^{12} H^{3} Cl O^{4}$, und seine Zusammensetzung in 100 Theilen :

Kohlenstoff	50,58
Wasserstoff	2,10
Chlor	24,87
Sauerstoff	22,45
	100,00.

Von den Eigenschaften können folgende als genau ausgemittelt betrachtet werden : Es krystallisirt in sehr zarten, bisweilen ziemlich langen gelben Nadeln, welche schon bei der Siedhitze des Wassers zu einer dunkelgelben öligen Flüssigkeit schmelzen, und die der Haut und überhaupt organischen Substanzen eine ähnliche Purpurfarbe ertheilen, wie Goldsalze. Es hat einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und einen scharfen und brennenden Geschmack. Es ist leicht löslich in Aether. Von starkem Alkohol wird es schon in der Kälte sehr reichlich gelöst, Alkohol, welcher mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, löst es beim gelinden Erwärmen in grofser Menge und beim Erkalten scheidet es sich theilweise wieder aus. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird leicht zersetzt, wobei die anfangs gelbe Farbe sehr bald in eine tief weinrothe übergeht. Ebenso verhält sich das Chlorchinon zu concentrirter und verdünnter Essigsäure. In siedendem Wasser ist es löslich und beim Erkalten scheidet es sich wieder aus. Während des Kochens wird aber immer ein bedeutender Theil zersetzt, nach kurzer Zeit ist die Lösung dunkelroth und oft ganz undurchsichtig; die Lösung in salzsäurehaltigem Wasser kann dagegen einige Zeit gekocht werden, ehe die rothe Färbung eintritt. Eine sehr verdünnte Lösung von schwefliger Säure löst das Chlorchinon schon in der Kälte mit grofser Leichtigkeit. Mit kalter concentrirter Schwefelsäure bildet es eine röthlichgelbe Lösung, die nach einigen Augenblicken zu einem Brei von sehr zarten weifsen Prismen erstarrt.

Von den übrigen Chlorverbindungen des Chinons unterscheidet es sich hauptsächlich durch seine Krystallform, durch seine Löslichkeit in siedendem Wasser, durch die Eigenschaft organische Substanzen zu färben und durch seine Zersetzbarkeit sowohl in Lösungen, wie durch Schwefelsäure. Durch eben diese Eigenschaften steht es dem Chinon am nächsten.

Gleich wie das Chinon selbst, kann auch das Chlorchinon noch 1 und 2 Aequivalent Wasserstoff aufnehmen und damit eine weifse und eine gefärbte Verbindung bilden. Diese Verbindungen sind bereits bekannt, sie wurden von Wöhler bei der Untersuchung des Chinons *) entdeckt und beschrieben. Das weifse Chlorhydrochinon erhielt er durch Auflösen von Chinon in Chlorwasserstoffsäure, die gefärbte Verbindung durch Vermischen des weifsen Chlorhydrochinons mit Eisenchlorid.

Die Hervorbringung dieser Wasserstoffverbindungen aus dem Chlorchinon spricht hauptsächlich für die Richtigkeit der oben angeführten Ansicht. Sie wurden auf folgende Weise erhalten.

Da das Chlorchinon weit flüchtiger ist wie die übrigen Chlorverbindungen des Chinons, so versuchte ich es durch fractionirte Destillation mit wenig Wasser zu isoliren. Ich wandte dazu das Gemenge von Chlorchinon, Bichlorchinon und Trichlorchinon an, welches bei der Destillation der Chinasäure mit Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure erhalten war. Die Trennung gelang jedoch nicht, es ging ein Gemenge von allen drei Körpern über, während sich gleichzeitig der Inhalt des Kolbens tief bräunlichroth färbte und die Chinonkörper zu einer fast schwarzen Masse zusammenschmolzen. Diese bestand aus unverändertem Bi- und Trichlorchinon und einem schwarzbraunen, harzähnlichen Körper.

---

*) Abhandl. der königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Bd. II, S. 234.

Nach dem Erkalten wurde die wässerige dunkelrothe Lösung abfiltrirt, ein Theil derselben mit schwefliger Säure vermischt und die jetzt fast farblose Lösung auf dem Wasserbade bis zu einem geringen Volum abgedampft. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer schwach bräunlichen Krystallmasse, aus welcher durch vorsichtige Sublimation zarte weifse Blättchen erhalten wurden, die sich bei näherer Prüfung als farbloses Chlorhydrochinon auswiesen.

Ein anderer Theil der rothen Lösung wurde mit Aether geschüttelt, der röthlich gefärbte ätherische Auszug abgenommen und verdunstet. Es blieben braune Oeltropfen zurück, welche sich bald in feine gräulichbraune Krystalle umwandelten. Diese Oeltropfen und Krystalle waren nicht von denen zu unterscheiden, welche sich durch oxydirende Mittel aus der concentrirten Lösung des weifsen Chlorhydrochinons, welches aus Chinon und Salzsäure bereitet ist, abscheiden; es unterliegt defshalb keinem Zweifel, dafs sie die erste Wasserstoffverbindung des Chlorchinons sind.

Beide Wasserstoffverbindungen wurden auch direct aus dem Gemenge von Chlorchinon und Trichlorchinon mit schwefliger Säure dargestellt; sie waren aber verunreinigt durch die Wasserstoffverbindungen des Trichlorchinons und ich hielt es defshalb für überflüssig, Analysen damit anzustellen. — Aus dem Angeführten geht aber hervor, dafs:

1) *Das farblose Chlorhydrochinon* ($C^{12}H^5ClO^4$) auf zweifache Weise dargestellt werden kann, durch Auflösen des Chlorchinons in schwefliger Säure oder durch Auflösen des Chinons in concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Auf die letztere Weise ist es von Wöhler dargestellt worden, welcher die Eigenschaften desselben a. a. O. beschrieben und seine Zusammensetzung durch zwei vollkommen übereinstimmende Analysen ausgemittelt hat.

2) *Das braune Chlorhydrochinon* ($C^{12}H^4ClO^4$), hat

zwei verschiedene Zustände, einen ölförmigen und einen krystallinischen. Das ölförmige Chlorhydrochinon erstarrt nach einiger Zeit zu einer grünlichbraunen krystallinischen Masse und wird diese, in einem Glasrohr eingeschlossen, einige Zeit sich selbst überlassen, so sublimirt es in sehr zarten, langen, braunen Nadeln, welche in hohem Grade die Eigenschaft besitzen die Haut dunkelpurpurroth zu färben. Es entsteht, nach Wöhler, aus dem weifsen Chlorhydrochinon, wenn die Lösung desselben mit Eisenchlorid vermischt wird, zweitens wird es erhalten durch warme Digestion der obigen Lösung mit Chlorchinon, drittens durch längeres Kochen von Chlorchinon mit wenig Wasser und endlich viertens im ersten Moment der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Chinon. Im letzteren Falle wird gleichzeitig grünes Hydrochinon gebildet, welches ich vollkommen rein abscheiden und analysiren konnte.

Beide Verbindungen lassen sich dadurch trennen, dafs man den bläulich- oder grünlichschwarzen Brei, welcher beim Uebergiefsen des Chinons mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure entsteht, auf ein Filtrum bringt und diesen zuerst mit kleinen Quantitäten Wasser, zuletzt mit schwachem Weingeist auswäscht. Der Rückstand wird getrocknet und in heifser concentrirter Essigsäure gelöst, worauf das grüne Hydrochinon beim Erkalten der Lösung in grofsen grünen Blättern anschiefst.

Die erste Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Chinon besteht demnach darin, dafs sich ein Theil des letzteren in farbloses Chlorhydrochinon verwandelt, welches sich mit einer äquivalenten Menge des noch nicht zersetzten Chinons verbindet, wobei gleichzeitig ein Zerfallen in die beiden niederen Wasserstoffverbindungen des Chinons und Chlorchinons stattfindet. ($C^{12}H^4O^4 + H\,Cl = C^{12}H^5\,Cl\,O^4$ und $C^{12}H^5\,Cl\,O^4 + C^{12}H^4O^4 = C^{12}H^5O^4 + C^{12}H^4\,Cl\,O^4$).

Die Bildung des braunen Chlorhydrochinons durch längeres Kochen des Chlorchinons mit wenig Wasser ist ebenfalls sehr

einfach zu erklären. Es unterliegt keinem Zweifel, dafs sich dabei 1 Aeq. Wasser zersetzt; der Wasserstoff desselben verbindet sich mit 1 Aeq. Chlorchinon zu braunem Chlorhydrochinon und gleichzeitig mufs damit die Oxydation eines anderen Theiles des Chlorchinons in Verbindung stehen. Schon oben habe ich erwähnt, dafs bei der Bildung dieses Chlorhydrochinons auch die Bildung eines schwarzbraunen harzigen Körpers beobachtet wurde und dieser würde demnach als ein Oxydationsproduct des Chlorchinons zu betrachten seyn.

II. *Bichlorchinon.*

Es ist schon angeführt worden, dafs das Bichlorchinon durch Maceriren mit kaltem Alkohol von Chlorchinon und gröfstentheils auch vom Trichlorchinon befreit werden kann. Den Rest von letzterem entfernt man durch Waschen mit heifsem Weingeist, welcher wenigstens mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Der Rückstand, welcher noch etwas Chloranil enthalten kann, wird in siedendem Alkohol gelöst; beim Erkalten scheidet sich dann das Bichlorchinon in kleinen, lebhaft citrongelben, glänzenden Krystallen ab, das Chloranil dagegen in sehr zarten gelben Blättchen, welche leicht von den weit schwereren Bichlorchinonkrystallen abgegossen werden können.

Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether wird es in gröfseren, dunkler gelben Krystallen erhalten.

0,3088 Grm. dieser Krystalle gaben 0,4605 Kohlensäure und 0,032 Wasser.

0,377 Grm. gaben 0,612 Chlorsilber.

Diefs giebt in 100 Theilen :

			berechnet	gefunden
12 Aeq.	Kohlenstoff	901,44	40,73	40,72
2 „	Wasserstoff	24,96	1,13	1,15
2 „	Chlor	886,56	40,06	40,14
4 „	Sauerstoff	400,00	18,08	17,99
		2212,96	100,00	100,00.

Die Formel des Bichlorchinons ist demnach $C^{12} H^2 Cl^2 O^4$, es ist ein Chinon, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff gegen 2 Aeq. Chlor ausgewechselt sind.

Aus einem Gemisch von Aether und Alkohol erhält man Krystalle von einigen Linien Länge; sie sind stark geschobene Prismen mit zwei schiefen Endflächen, welche gegen die stumpfen Seitenkanten des Prismas aufgesetzt sind und sich in einer schiefen Kante schneiden, durch welche die beiden spitzen Prismakanten verbunden werden. Je nachdem die Krystalle aus Alkohol oder einem Gemisch von Alkohol und Aether angeschossen sind, haben sie eine rein citrongelbe oder dunkelgelbe Farbe, sie sind glasglänzend, haben einen schwachen aromatischen Geruch und fast keinen Geschmack.

Bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sich das Bichlorchinon sehr langsam, bei etwa 150° schmilzt es und wird dunkeler, nimmt aber beim Erstarren seine frühere Farbe wieder an.

Es ist unlöslich in Wasser, wird es damit gekocht, so verflüchtigt es sich mit den Wasserdämpfen und ein anderer sehr geringer Theil wird zersetzt, wodurch die Lösung schwach violett wird. In kaltem Alkohol ist es fast ganz unlöslich, in siedendem verdünnten Alkohol (von etwa 40 pC.) wird es sehr wenig, von siedendem starken Alkohol reichlich und mit gelber Farbe gelöst. Die geringe Menge, welche nach dem Erkalten gelöst bleibt, ertheilt dem Alkohol nach einigen Tagen eine dunkel bräunlichgrüne Farbe, welche sich auf Zusatz von Wasser in eine rothe verwandelt, ohne dafs dabei etwas abgeschieden

wird. Von kaltem Aether wird es leicht und mit gelber Farbe gelöst. Siedende concentrirte Essigsäure löst es in reichlicher Menge und beim Erkalten scheidet es sich oft in ¼ Zoll langen dünnen Prismen ab, die aber durch Aneinanderreihung sehr kleiner rhombischer Krystalle gebildet sind und dadurch ein mattes Ansehen haben. Der Theil des Bichlorchinons, welcher in der Essigsäure gelöst bleibt, wird zerlegt und färbt diese sehr bald bräunlichroth.

Die Haut wird durch die Lösungen des Bichlorchinons nicht gefärbt.

In schwacher *Kalilauge* lösen sich die Krystalle mit tief rothbrauner Farbe und nach einigen Stunden scheidet sich ein rothes Kalisalz in feinen Prismen ab, aus dessen weinrother Lösung sich die Säure auf Zusatz von Chlorwasserstoff in lebhaft rothen, prismatischen Krystallen abscheidet, deren Zusammensetzung jedoch, aus Mangel an Material, bis jetzt nicht ermittelt werden konnte. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dafs sie nicht nur im Ansehen, sondern auch in der Zusammensetzung der Chloranilsäure ähnlich sind.

Verdünntes *Ammoniak* löst das Bichlorchinon sehr schwierig; die anfangs gelbe Lösung wird sehr bald roth, zuletzt schwarzbraun und beim Verdunsten scheiden sich Salmiakkrystalle und eine braune huminähnliche Substanz ab. In der mit Chlorwasserstoffsäure übersättigten Lösung entsteht ein reichlicher brauner Niederschlag.

In concentrirter *Schwefelsäure* ist es ohne Zersetzung löslich und scheidet sich aus der gelben Lösung bei allmähliger Wasseraufnahme wieder krystallinisch ab.

Kalte concentrirte *Salpetersäure* von 1,25 spec. Gewicht ist ohne Wirkung auf Bichlorchinon, nur eine geringe Menge wird gelöst und färbt die Säure schwach gelb. Beim Erhitzen löst sich mehr und zwar mit intensiv gelber Farbe; eine Zersetzung findet aber auch hierbei nicht statt, wenigstens konnte

nicht die geringste Gasentwicklung bemerkt werden und beim Erkalten schied sich unverändertes Bichlorchinon wieder aus.

Durch Kochen mit *schwefliger Säure* entstehen zwei Wasserstoffverbindungen. Die Verbindung mit 2 Aeq. Wasserstoff bildet farblose, die mit 1 Aeq. Wasserstoff gelbe oder dunkelviolettgrüne Krystalle.

Farbloses Bichlorhydrochinon.

Wird Bichlorchinon mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure in Wasser erhitzt, so entsteht eine farblose Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten sternförmig gruppirte, bisweilen sehr lange Nadeln abscheiden, wodurch die Flüssigkeit oft ganz erstarrt. Aus einer weniger concentrirten Lösung wird das farblose Bichlorhydrochinon in kurzen dicken Säulen erhalten. Sie werden von der Mutterlauge getrennt, einige Male mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

0,342 Grm. sehr weifser nadelförmiger Krystalle, welche über Schwefelsäure getrocknet waren, gaben 0,504 Kohlensäure und 0,0695 Wasser.

Hiernach enthalten 100 Theile :

			berechnet	gefunden
12 Aeq.	Kohlenstoff	901,44	40,28	40,24
4 „	Wasserstoff	49,92	2,23	2,25
2 „	Chlor	886,56	39,62	„
4 „	Sauerstoff	400,00	17,87	„
		2237,92	100,00.	

Die Formel für das farblose Bichlorhydrochinon ist also $= \dot{C}^{12} H^4 \dot{Cl}^2 O^4$.

Beim Kochen des Bichlorchinons mit schwefliger Säure werden 2 At. Wasser zerlegt, der Sauerstoff desselben oxydirt 2 At. schweflige Säure zu Schwefelsäure und die beiden Wasserstoffäquivalente treten mit dem Bichlorchinon zu Bichlorhydrochinon zusammen.

Sehr schön krystallisirt habe ich diesen Körper erhalten aus einer nicht zu concentrirten Lösung in Essigsäure; die Krystalle glichen ganz den Krystallen der Oxalsäure, welche sich in einer verdünnten wässerigen Lösung bei freiwilliger Verdunstung gebildet haben. Sie waren perlmutterglänzend, hatten einen brennend aromatischen Geschmack und fast keinen Geruch.

Schon bei 120° fängt das farblose Bichlorhydrochinon an in zarten Nadeln zu sublimiren, zwischen 150—160° sublimirt es sehr rasch und schmilzt bei etwa 164° zu einer röthlichbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder farblos wird. Auf Platinblech erhitzt verflüchtigt es sich in weifsen, aromatisch riechenden Dämpfen und verbrennt mit stark leuchtender, grün gesäumter Flamme.

Von Aether wird es sehr leicht gelöst, ebenfalls von Alkohol und von erwärmter Essigsäure. Es ist leicht löslich in siedendem Wasser, sehr wenig in kaltem.

Mit verdünnter *Kalilauge* bildet es eine farblose Lösung, die in Berührung mit Luft erst grün, dann roth wird und aus der sich nach kurzer Zeit ein violettes Pulver abscheidet.

Von *Ammoniak* wird es mit gelber Farbe gelöst, die Lösung wird durch Einwirkung der Luft bald intensiv roth und durch Salzsäure entsteht dann ein bräunlicher Niederschlag, ein Gemenge von einer amorphen und einer krystallinischen Substanz.

In kalter concentrirter *Schwefelsäure* ist es unlöslich, beim Erwärmen wird es gelöst und scheidet sich während des Erkaltens, vorzüglich wenn die Schwefelsäure Gelegenheit findet Wasser aufzunehmen, wieder in Krystallen aus. Es wird nicht von kochender starker *Salzsäure* zersetzt, ein geringer Theil wird gelöst, der sich aber während des Erkaltens wieder abscheidet.

Beim Uebergiefsen mit *Salpetersäure* verwandelt es sich

sogleich in Bichlorchinon. Dieselbe Umwandlung erfolgt, wenn die heifse wässerige Lösung mit einer hinreichenden Menge *Eisenchlorid* vermischt wird. Wird aber nur so lange Eisenchlorid zugetropft, als sich die Farbe der Lösung noch verdunkelt, so scheidet sich eine, dem grünen Hydrochinon analoge Verbindung in kleinen violetten, oder gröfseren grünlichschwarzen Krystallen ab. Diese Verbindung kann auch durch Vermischen einer Bichlorhydrochinonlösung in schwachem Weingeist mit neutralem *salpetersaurem Silberoxyd* hervorgebracht werden; anfangs bleibt die Flüssigkeit klar, bald aber scheidet sich ein Silberspiegel ab und es entsteht ein gelber oder violetter krystallinischer Niederschlag von violettem oder gelbem Bichlorhydrochinon, je nach der Concentration und dem Alkoholgehalt der Flüssigkeit. Wird die mit Silbernitrat vermischte Lösung gekocht, so wird die Zersetzung beschleunigt, doch wird auch in diesem Falle nicht mehr als *ein* Aeq. Wasserstoff oxydirt, woraus unzweideutig hervorgeht, dafs das farblose Bichlorhydrochinon die beiden Wasserstoffäquivalente nicht in gleicher Form gebunden enthält.

Violettes und gelbes Bichlorhydrochinon.

Das violette Bichlorhydrochinon kann auf zweifache Weise dargestellt werden, entweder durch warme Digestion von Bichlorchinon mit einer Lösung von farblosem Bichlorhydrochinon, oder durch Vermischen der letzteren Lösung mit oxydirenden Körpern, am besten mit Eisenchlorid. In beiden Fällen wird eine tiefbraune Lösung erhalten, aus der sich beim Erkalten die neue Verbindung in Krystallen abscheidet. Sie werden durch Waschen mit kaltem Wasser von der anhängenden Mutterlauge befreit und an der Luft getrocknet.

Gewöhnlich sind es kleine dunkelviolette, sternförmig gruppirte Prismen, doch kann es durch Vermischen einer heifsen concentrirten Lösung von farblosem Bichlorhydrochinon mit

Eisenchlorid auch in langen, platten, schwarzgrünen Nadeln, von gleicher Schönheit wie das grüne Hydrochinon erhalten werden; es ist aber in diesem Falle schwierig, den richtigen Punkt zu treffen, wo man mit dem Zusatz von Eisenchlorid aufhören mufs, um weder farbloses Bichlorhydrochinon noch Bichlorchinon beigemischt zu erhalten.

Wird das violette Bichlorhydrochinon in einer Glasröhre sehr vorsichtig erhitzt, so bildet sich ein Anflug von Wasser, während die Krystalle, ohne ihre Form zu ändern, gelb werden. Diefs Wasser ist so lose gebunden, dafs es nicht allein beim Erwärmen bis etwa 70° C., sondern selbst schon beim Trocknen über Schwefelsäure fortgeht. An der Luft dagegen bleiben die violetten oder schwarzgrünen Krystalle unverändert.

0,2035 Grm. lufttrockne Krystalle verloren über Schwefelsäure 0,0185 Grm. Wasser. Die zurückbleibenden 0,185 Grm. gaben 0,275 Kohlensäure und 0,032 Wasser. — Es gaben also 0,2035 Grm. lufttrockne Krystalle im Ganzen 0,275 Kohlensäure und 0,0505 Wasser.

Das *violette Bichlorhydrochinon* besteht demnach aus :

			berechnet	gefunden
12 Aeq.	Kohlenstoff	901,44	36,79	36,90
5 „	Wasserstoff	62,40	2,55	2,75
2 „	Chlor	886,56	36,18	„
6 „	Sauerstoff	600,00	24,48	„
		2450,00	100,00.	

Der Wasserverlust beträgt 9,09 pC. Dem Verlust von 2 At. Wasser entsprechen 9,18 pC., die Formel des violetten Bichlorhydrochinons ist also : $C^{12} H^5 Cl^2 O^4 + 2 \dot{H}$.

Die gelbe Verbindung, in welche die violette durch Wasserverlust übergeht, werde ich *gelbes Bichlorhydrochinon* nennen.

0,185 Grm. gaben 0,275 Kohlensäure und 0,032 Wasser, seine Zusammensetzung ist also :

			berechnet	gefunden
12 Aeq.	Kohlenstoff	901,44	40,51	40,59
3 „	Wasserstoff	37,44	1,68	1,91
2 „	Chlor	886,56	39,84	„
4 „	Sauerstoff	400,00	17,97	„
		2225,44	100,00.	

Formel : C^{12} H^{3} Cl^{2} O^{4}. Das gelbe Bichlorhydrochinon hat die Zusammensetzung eines grünen Hydrochinons, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten sind. Auffallend ist es aber, dafs sich beide Verbindungen nicht im Ansehen gleichen, während diefs doch in hohem Grade der Fall ist, wenn 2 At. Wasser in die Verbindung aufgenommen werden. Sie enthält dann ebensoviel Wasserstoff, wie das grüne Hydrochinon und die Ansicht scheint nicht fern zu liegen, dafs der letztere Körper, gepaart mit einer Chlorverbindung, in dem violetten Bichlorhydrochinon enthalten sey. Dieser Paarling wäre aber nichts anderes als unterchlorige Säure, oder doch ein Körper, welcher gleiche Zusammensetzung mit 2 Atom unterchloriger Säure hätte. Wir müfsten dann die Formel der violetten Verbindung = C^{12} H^{5} O^{4}, Cl^{2} O^{2} schreiben und es liefse sich daraus der Verlust von scheinbar chemisch gebundenem Wasser bei einer Temperatur von 70° erklären; der Sauerstoff der so leicht zersetzbaren unterchlorigen Säure würde sich mit 2 Aeq. Wasserstoff aus dem Hydrochinon zu Wasser verbinden und gleichzeitig das Chlor die Stelle dieses Wasserstoffs einnehmen. Diefs stimmt vollkommen mit der Art und Weise, wie unterchlorige Säure auf organische Substanzen wirkt.

Wenn aber auch diese Ansicht bei einer flüchtigen Betrachtung etwas für sich hat, so stehen ihr doch auf der anderen Seite Gründe entgegen, die über diesen Punkt keinen Zweifel zurücklassen, die Formel : C^{12} H^{5} O^{4}, Cl^{2} O^{2} erklärt

nicht, warum violettes Bichlorhydrochinon mit Wasser gekocht werden kann, ohne sich augenblicklich vollständig in gelbes zu verwandeln und ebenfalls ist nicht einzusehen, wie der Paarling in trockner Luft oder im luftleeren Raum zersetzend auf das Hydrochinon wirken kann, da dasselbe nicht auch bei mäfsig feuchter Luft stattfindet.

Es mufs also vorläufig die Formel : $C^{12} H^3 Cl^2 O^4 + 2 \dot{H}$ für das violette Bichlorhydrochinon beibehalten werden, bis wir durch das Auffinden ähnlicher Thatsachen in den Stand gesetzt sind uns eine richtige Ansicht über die Constitution dieses Körpers zu bilden. — Ich kann jedoch hinzufügen, dafs dieser Fall nicht ganz vereinzelt dasteht, auch das braune Chlorhydrochinon scheint die Elemente von 1 At. Wasser gebunden zu enthalten, eine geringe Menge freiwillig aus der ölförmigen, später erstarrten Masse sublimirter Krystalle verloren über Schwefelsäure sehr bald ihre braune Farbe.

Das violette Bichlorhydrochinon ist fast ganz unlöslich in kaltem Wasser, von siedendem wird es gelöst, ebenfalls von heifser Essigsäure und scheidet sich beim Erkalten wieder ab, ein Theil aber verwandelt sich dabei in die gelbe Verbindung.

Beim Uebergiefsen mit wenig Alkohol werden die Krystalle gelb und werden von mehr Alkohol mit gelber Farbe gelöst. Ebenso verhält sich Aether.

Concentrirte *Schwefelsäure* entzieht den violetten Krystallen ihr Wasser und verwandelt sie in die gelbe Verbindung. Kalte verdünnte *Salpetersäure* zersetzt nicht das violette Bichlorhydrochinon, eine mäfsig concentrirte Säure verwandelt es in Bichlorchinon.

Von verdünntem *Ammoniak* wird es mit prachtvoll chromgrüner Farbe gelöst, einige Augenblicke nachher wird die Lösung rubinroth und auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein voluminöser, blafs cochenillerother Niederschlag. In schwacher

Kalilauge löst es sich mit derselben Farbenveränderung wie in Ammoniak, auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure aber entsteht kein Niederschlag.

Die Haut wird durch die Lösungen des violetten Bichlorhydrochinons nur sehr unbedeutend gefärbt.

Das *gelbe Bichlorhydrochinon* wird, wenn es bis 110° C. erhitzt wird, roth, nimmt aber beim Abkühlen die frühere Farbe wieder an. Bei etwa 120° schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit und zerfällt dabei in Bichlorchinon und weifses Bichlorhydrochinon, welche sich im kälteren Theile des Rohres in isolirten Krystallen absetzen.

Es hat einen brennend aromatischen Geschmack und einen schwachen, dem Bichlorchinon ähnlichen Geruch.

Es löst sich leicht in siedendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Ein Theil wird dabei in die violette Verbindung verwandelt, welche Erscheinung defshalb Beachtung verdient, weil umgekehrt beim Auflösen der violetten Verbindung in siedendem Wasser auch ein Theil in gelbes Bichlorhydrochinon übergeht. In kaltem Alkohol ist es leicht löslich, sehr leicht in Aether und beim langsamen Verdunsten der letzteren Lösung schiefst es theilweise in violetten Krystallen an. Von heifser concentrirter Essigsäure wird es mit tief rother Farbe gelöst und scheidet sich beim Erkalten in dünnen dunkelgelben Prismen wieder aus.

Mit concentrirter *Schwefelsäure* bildet es eine gelbe Lösung, welche bei allmähliger Wasseraufnahme die Krystalle mit ihrer früheren Farbe wieder absetzt.

Zu *Salpetersäure*, *Kali* und *Ammoniak* verhält es sich ganz so wie die violette Verbindung.

III. *Trichlorchinon.*

Um das Trichlorchinon aus den festen Producten, welche bei der Destillation der Chinasäure mit einem Chlorentwicklungs-

Gemisch erhalten werden, abzuscheiden, werden diese zuerst mit ganz verdünntem kalten Weingeist digerirt, um anhängendes α Oel zu entfernen, dann zerrieben und so lange mit kleinen Quantitäten kalten 85 pC. Alkohols ausgezogen, als aus der Lösung durch Wasser noch etwas gefällt werden kann. Um die Extraction zu befördern, kann auch warmer Alkohol angewandt werden, doch mufs dann die Lösung vor dem Filtriren vollkommen erkaltet seyn, weil sonst eine Verunreinigung des Trichlorchinons mit Bichlorchinon nicht zu vermeiden ist.

Die gelbe oder röthliche weingeistige Lösung wird mit dem 3—4fachen Volumen Wasser vermischt, wodurch ein Gemenge von Chlorchinon und Trichlorchinon ausgeschieden wird. Das Gemenge wird in mäfsig starkem Weingeist, welcher bis etwa 60° C. erwärmt ist, gelöst und die concentrirte Lösung langsam erkalten gelassen, worauf zuerst das Trichlorchinon in grofsen gelben Blättern, später das Chlorchinon in zarten gelben Prismen anschiefst.

Sobald sich die letzteren zu bilden anfangen, wird die Lösung schnell vom Trichlorchinon abfiltrirt und letzteres einige Male mit Weingeist von derselben Stärke, wie der, welcher zur Lösung angewandt wurde, ausgewaschen. Die Krystalle werden getrocknet, die abgelaufene Lösung wieder durch Wasser gefällt und das erhaltene Gemisch von Chlorchinon und Trichlorchinon so oft auf gleiche Weise behandelt, als noch gut ausgebildete Blätter erhalten werden.

Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus warmem Weingeist wird endlich das Trichlorchinon vollkommen rein erhalten.

0,2275 Grm. gaben 0,2873 Kohlensäure und 0,011 Wasser.

0,133 Grm. gaben 0,2695 Chlorsilber.

In Procenten ausgedrückt :

			berechnet	gefunden
12 Aeq.	Kohlenstoff	901,44	34,10	34,48
1 »	Wasserstoff	12,48	0,47	0,54
3 „	Chlor	1329,84	50,30	50,10
4 „	Sauerstoff	400,00	15,13	14,88
		2643,76	100,00	100,00.

Die Formel des Trichlorchinons ist demnach: $C^{12}\,H\,Cl_3 = O^4$, es ist ein Chinon, in welchem 3 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt sind.

Ueber 130° erhitzt sublimirt es ziemlich rasch in zarten gelben irisirenden Blättchen, welche dem Chloranil ähnlich sind. Es schmilzt bei 160°.

Es ist fast geruchlos und im ersten Augenblick auch geschmacklos, doch erzeugt es nach einiger Zeit ein unangenehm kratzendes Gefühl im Schlunde.

Das *reine* Trichlorchinon färbt weder die Haut noch andere organische Substanzen, ist ihm aber die geringste Menge Chlorchinon beigemengt, so erzeugt es auf der Haut einen purpurrothen Fleck, welcher sich nicht abwaschen läfst.

In kaltem Wasser ist es ganz unlöslich, in siedendem scheint es etwas löslich zu seyn. Von kaltem Alkohol wird es in geringer Menge aufgenommen (in gröfserer Menge, wenn Chlorchinon zugegen ist) und beim Erkalten der Lösung schiefst es in grofsen goldgelben Blättern wieder an. Alkohol, welcher mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, löst es bei Siedhitze ebenfalls in reichlicher Menge und setzt es beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Zu concentrirter und verdünnter Essigsäure verhält es sich ganz so, wie zu starkem und verdünntem Weingeist. Von kaltem Aether wird es in reichlicher Menge gelöst.

Mit kalter concentrirter *Schwefelsäure* bildet es eine tief gelbe Lösung, aus der es durch Wasser wieder abgeschieden werden kann. In heifser concentrirter *Salpetersäure* löst es

sich ohne Zersetzung und scheidet sich beim Erkalten in gelben Blättchen wieder ab.

Mit verdünnter *Kalilauge* übergossen, werden die Krystalle zuerst grün, lösen sich dann mit rothbrauner Farbe und nach einigen Stunden scheidet sich das Kalisalz einer neuen Säure in langen rothen Nadeln ab; diese sind mit rein weinrother Farbe in Wasser löslich und durch Vermischen der Lösung mit Chlorwasserstoff fällt die Säure in rothen Krystallen nieder.

Mit verdünntem *Ammoniak* verändert sich das Trichlorchinon anfangs nicht, wird aber später mit rother Farbe gelöst. Mit concentrirtem Ammoniak übergossen, wird es zuerst grün und bildet dann eine braunrothe Lösung, aus der sich nach einiger Zeit, vorzüglich wenn man sie durch freiwilliges Verdunsten concentrirt, kleine harte dunkelbraune Krystalle absetzen, die eine dem Chloranilammon analoge Verbindung zu seyn scheinen.

Farbloses Trichlorhydrochinon.

Wird Trichlorchinon mit liquider schwefliger Säure erhitzt, so löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der beim Erkalten keine Krystalle anschiefsen; verdampft man aber diese Lösung im Wasserbade bis zu einer gewissen Concentration, so scheidet sich farbloses Trichlorhydrochinon in schweren ölförmigen Tropfen ab, die während des Erkaltens krystallinisch erstarren. Dabei setzt sich zugleich ein Theil desselben Körpers in farblosen Blättern oder platten prismatischen Krystallen ab, ein anderer Theil aber bleibt gelöst und kann erst erhalten werden, nachdem die Mutterlauge im luftleeren Raume über Schwefelsäure so weit wie möglich concentrirt ist.

Das einmal abgeschiedene Trichlorhydrochinon ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser und kann defshalb durch Waschen von anhängender Schwefelsäure befreit werden.

Von der vollkommen reinen Verbindung habe ich mir nur so wenig verschaffen können, dafs es unmöglich war, damit

gleichzeitig die Eigenschaften und die Zusammensetzung zu bestimmen; ich habe mich defshalb für das Erstere entschieden, da es wohl kaum in Zweifel gezogen werden kann, dafs das durch Einwirkung von schwefliger Säure aus dem Trichlorchinon hervorgehende Product in der Zusammensetzung analog denen seyn mufs, welche unter gleichen Umständen aus dem Bichlorchinon und Chloranil erhalten werden.

Demnach enthält das farblose Trichlorhydrochinon 2 Aeq. Wasserstoff mehr wie das Trichlorchinon, seine Formel ist: $C^{12} H^3 Cl^3 O^4$ und seine Zusammensetzung:

12 Aeq.	Kohlenstoff	901,44	33,78
3 „	Wasserstoff	37,44	1,40
3 „	Chlor	1329,84	49,83
4 „	Sauerstoff	400,00	14,99
		2668,72	100,00.

Es schmilzt etwas über 130° und sublimirt in zarten, farblosen, irisirenden Blättchen. Es hat einen sehr schwachen aromatischen Geruch und einen brennend aromatischen Geschmack, der hauptsächlich dann stark zum Vorschein kommt, wenn es mit Alkohol befeuchtet auf die Zunge gebracht wird.

In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in siedendem schmilzt es und löst sich allmählig zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der es sich aber nur dann beim Erkalten theilweise wieder abscheidet, wenn die Lösung fast vollständig gesättigt war. Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether, die Lösungen reagiren stark sauer und geben mit neutralem essigsauren Bleioxyd einen weifsen Niederschlag.

Von conc. *Schwefelsäure* wird es beim Erwärmen vollständig gelöst und scheidet sich bei Wasseranziehung in farblosen Krystallen wieder ab. Durch verdünnte *Salpetersäure* wird es nicht verändert, concentrirte Säure dagegen verwandelt es sogleich in gelbes Trichlorchinon.

Mit *Kali* bildet es eine farblose Lösung, welche an der Luft zuerst grün, dann roth und zuletzt braun wird. Deutliche Krystalle hatten sich aus der gesättigten Lösung selbst nach 12 Stunden nicht abgeschieden und auf Zusatz von Salzsäure entstand ein voluminöser brauner Niederschlag, welcher sich beim Kochen in ein schweres, undeutlich krystallinisches Pulver verwandelte, in welchem man mit Hülfe des Mikroscops zwei deutlich verschiedene Körper, hellgelbe Blättchen und kleine undeutliche schwarzbraune Krystalle unterscheiden konnte.

In *Ammoniak* löst es sich mit ähnlicher Farbenveränderung wie in Kali, und aus der Lösung wird durch Chlorwasserstoffsäure ein fleischrother amorpher Niederschlag abgeschieden.

Vermischt man eine Lösung des farblosen Trichlorhydrochinons in schwachem Weingeist mit *salpetersaurem Silberoxyd*, so bleibt sie anfangs klar, nach einigen Minuten, oder schneller beim Erwärmen scheidet sich aber ein Silberspiegel ab und beim Erkalten der Lösung entstehen kleine gelbe Blättchen, die in den meisten Fällen unter dem Mikroscop als zarte, stark geschobene vierseitige Tafeln erkannt werden. Dieselben Blättchen bilden sich beim Vermischen der wässerigen Trichlorhydrochinonlösung mit *Eisenchlorid*, wobei die Lösung anfangs tief rothbraun gefärbt wird.

Ich habe diese gelben Blättchen nicht näher untersuchen können, doch unterliegt es kaum einem Zweifel, dafs sie die jetzt anzuführende Verbindung seyn werden.

Gelbes Trichlorhydrochinon.

Das gelbe Trichlorhydrochinon ist von Woskresensky*) entdeckt; er erhielt es, indem er über Chinon, anfangs bei Abkühlung, später mit Beihülfe von Wärme Chlorgas leitete, worauf er, nach vollendeter Einwirkung, das chlorhaltige Product

*) Journ. für pract. Chem. Bd. 18. S. 419.

im Gasstrom sublimirte und durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigte.

Den neuen chlorhaltigen Körper nannte er Chlorchinoyl, welcher Name später in Chlorchinon verwandelt wurde.

Aber dieser Körper hat nicht die Zusammensetzung eines Chlorchinons, er enthält die Elemente des Trichlorchinons plus 1 Aeq. Wasserstoff = C^{12} H^2 Cl^3 O^4, mit welcher Formel zwei Analysen von Woskresensky recht gut übereinstimmen. Er ging aber von der unrichtigen Voraussetzung aus, dafs in dem neuen Körper geradeauf 3 Aeq. Wasserstoff des Chinons durch Chlor vertreten seyn müfsten und leitete defshalb aus seinen richtigen Analysen eine falsche Formel ab. Schon Berzelius *) hat sie verworfen und die obige Formel als den richtigen Ausdruck der Analysen aufgestellt.

Zur Vergleichung werde ich das Resultat einer Analyse Woskresensky's, welche dem mittleren Werthe von 3 Verbrennungen entspricht, mit dem procentischen Werth der Formel C^{12} H^2 Cl^3 O^4 zusammenstellen. Der Wasserstoff ist zwar etwas zu gering gefunden, doch kann dieses von einer kleinen Beimengung von Trichlorchinon, vielleicht auch von anderen Zersetzungsproducten herrühren.

			berechnet	gefunden
12	Aeq.	Kohlenstoff	901,44	33,94	34,02
2	„	Wasserstoff	24,96	0,94	0,85
3	„	Chlor	1329,84	50,06	49,45
4	„	Sauerstoff	400,00	15,06	15,68
			2656,24	100,00	100,00.

Die Entstehung dieser Verbindung aus dem Chinon scheint auf eine sehr einfache und ungezwungene Weise erklärt werden zu können. Durch die erste Einwirkung des Chlors wird nämlich einem Theile des Chinons Wasserstoff entzogen, es

*) Jahresbericht Jahrg. XX, S. 448.

entsteht Chlorwasserstoff und dieser verbindet sich sogleich mit dem noch unzersetzten Chinon zu farblosem Chlorhydrochinon (C^{12} H^4 Cl O^4, H).

Ausdem Verhalten der farblosen Hydrochinone zu oxydirenden Körpern, namentlich aus dem des Bichlorhydrochinons zu Silberlösung, ist es ferner bekannt, dafs die beiden hinzugetretenen Wasserstoffäquivalente nicht auf gleiche Weise gebunden sind; während das eine sehr leicht durch oxydirende Materien fortgenommen werden kann, widersteht das andere ziemlich hartnäckig ihrem Einflufs. Die Einwirkung des Chlors erstreckt sich also weiter auf das farblose Chlorhydrochinon, dieses giebt 1 Aeq. Wasserstoff ab und wird zu braunem Chlorhydrochinon (C^{12} H^4 Cl O^4), aus welchem dann noch weitere 2 Aeq. Wasserstoff eliminirt und durch Chlor ersetzt werden ($C^{12}H^4ClO^4$ + 4 Cl = C^{12} H^2 Cl^3 O^4 + 2 H Cl). Demnach würde also der Theil des Chinons, welcher im Anfange der Operation der unmittelbaren Einwirkung des Chlors ausgesetzt war, eine andere Verwandlung erleiden müssen und es wird dadurch das Auftreten einer verhältnifsmäfsig grofsen Menge fremder Producte, welche stets neben dem gelben Trichlorhydrochinon erhalten werden, erklärbar.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind nach Woskresensky folgende: Es bildet gelbe, silberglänzende Blättchen, welche einige Grade über 100 schmelzen und sublimiren und einen eigenthümlichen, penetranten, aromatischen Geruch haben. Es lösst sich selbst in kochendem Wasser nur äufserst wenig, dagegen leicht in Aether und kochendem Weingeist, aus denen es durch Wasser gefällt werden kann. Seine Auflösungen reagiren weder sauer noch alkalisch und bringen in Metalllösungen keinen Niederschlag hervor. Organische Substanzen, welche damit in Berührung kommen, sollen dunkelroth gefärbt werden, doch möchte diese Eigenschaft wohl von einer Verunreinigung herrühren, da sie nach Analogie der übrigen Ver-

bindungen hier nicht erwartet werden kann. In Bezug auf den Schmelzpunkt findet eine ganz gleiche Erscheinung statt, wie beim gelben Bichlorhydrochinon, auch hier liegt er weit niedriger wie bei den beiden zugehörigen Verbindungen, dem Trichlorchinon und dem farblosen Trichlorhydrochinon.

Durch Kochen des Trichlorchinons mit weniger schwefliger Säure als zur Bildung der farblosen Verbindung erforderlich war, erhielt ich eine rothbraune Lösung, es zeigten sich auf der Oberfläche derselben braune ölförmige Tropfen und ein Theil des Trichlorchinons klebte zu einer braunen Masse zusammen, die sich auf Zusatz von schwefliger Säure zu einer farblosen Flüssigkeit löste, und aus der durch Abdampfen farbloses Trichlorhydrochinon erhalten werden konnte.

Ich halte diesen braunen Körper für die dem violetten Bichlorhydrochinon entsprechende Wasserstoffverbindung des Trichlorchinons; da ich sie aber nicht krystallisirt erhalten konnte und also von ihrer Reinheit nicht überzeugt war, so habe ich eine Analyse für nutzlos gehalten.

IV. *Chloranil.*

Bei der Destillation der Chinasäure mit einem Chlorentwicklungsgemisch überzieht das Chloranil, da es weit weniger flüchtig ist wie die schon beschriebenen Chlorverbindungen, die Wände des Kolbens und den abgekühlten Theil des Rohrs, durch welches die Dämpfe geleitet werden. Es wird gesammelt, mit schwachem siedenden Weingeist gewaschen und in siedendem Alkohol gelöst, worauf es sich beim Erkalten in zarten, blafs gelben, irisirenden Blättchen absetzt.

Die Ausbeute ist verhältnifsmäfsig gering, weil, wenn die Destillation nicht sehr lange fortgesetzt wird, die Hauptmenge mit dem Rückstande vermischt bleibt; seine Eigenschaften sind aber so ausgezeichnet, dafs es nicht schwer hält, sich so

viel zu verschaffen, wie zu einer sorgfältigen Vergleichung nöthig ist.

Ich darf über die Eigenschaften dieses Körpers hinweggehen, sie sind durch die Arbeiten von Erdmann*) und Hofmann**) genau bekannt; nur ein Verwandlungsproduct, durch welches das Chloranil unzweideutig als ein Glied der Chinongruppe erkannt wird, mufs hier beschrieben werden.

Zu den folgenden Versuchen habe ich das Chloranil theils aus Chinon, theils aus Salicin durch Behandeln mit chlorsaurem Kali und Salzsäure dargestellt. Man benutzt dazu sehr zweckmäfsig die Lösungen und Waschwasser, welche bei der Darstellung des Chinons erhalten werden, und aus denen sich oft, der grofsen Verdünnung wegen, kein grünes Hydrochinon mehr gewinnen läfst. Bei Anwendung von Salicin erhält man gleichzeitig α Oel und wie es scheint, bildet sich dieses aus alle den stickstofffreien Körpern, aus welshen durch Behandlung mit Salpetersäure und darauf mit Chlorkalk oder direct mit Königswasser das kürzlich von Stenhouse***) beschriebene Chlorpikrin entsteht; zwischen beiden Körpern scheint demnach ein interessanter Zusammenhang stattzufinden.

Farbloses Chlorhydroanil.

Wird Chloranil mit liquider schwefliger Säure gekocht, so verwandelt sich die gelbe Farbe der Krystalle allmählig in eine bräunlichweifse; es nimmt dabei, wie das Chinon und die Chlorchinone, 2 Aeq. Wasserstoff auf und ich glaube daher den neu gebildeten Körper mit dem Namen Chlorhydroanil bezeichnen zu müssen.

Wird die Farbe des Chlorhydroanils durch Kochen mit

---

*) Journ. für pract. Chem. XXII, 280.

**) Ann. der Pharm. LII, 58.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVI, 241.

schwefliger Säure nicht weiter verändert, so filtrirt man es nach dem Erkalten ab, wäscht es mit kaltem Wasser und löst es nach dem Trocknen in einem Gemisch von Aether und schwachem Weingeist, worauf es beim Verdunsten in zarten perlmutterglänzenden, zu Gruppen vereinigten Blättern anschiefst, welche in Menge gesehen, noch immer eine bräunlich weifse Farbe haben. Beim Auflösen in siedender concentrirter Essigsäure bleibt dieser färbende Körper gröfstentheils als eine bräunliche, klebende Masse zurück und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Magma von zarten weifsen Krystallblättchen, welche, auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, dem basisch salpetersauren Wismuthoxyd sehr ähnlich sehen.

Bei der Verbrennung gaben 0,5283 Grm. 0,570 Kohlensäure und 0,043 Wasser.

Also in 100 Theilen:

			berechnet	gefunden
12	Aeq.	Kohlenstoff	901,44	29,08	29,46
2	„	Wasserstoff	24,96	0,81	0,90
4	„	Chlor	1773,12	57,21	„
4	„	Sauerstoff	400,00	12,90	„
			3099,52	100,00.	

Formel: $C^{12} H^2 Cl^4 O^4$.

Das Chlorhydroanil erleidet bei 150° keine Veränderung, bei 160° wird es schwach gebräunt, zwischen 215—220° ist es dunkelbraun und fängt bei dieser Temperatur an sich ziemlich rasch zu sublimiren. Wird es stärker erhitzt so schmilzt es, kriecht an den Wänden der Glasröhre in die Höhe und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In einem Luftstrome sublimirt es in langen, platten, farblosen Nadeln, doch wird bei der Sublimation immer ein Theil zersetzt, wodurch der Rückstand gebräunt wird.

Es hat weder Geruch noch Geschmack. In Wasser ist es ganz unlöslich, von Alkohol und Aether wird es leicht aufge-

nommen. Die Lösungen röthen das Lackmuspapier und werden durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es weder gelöst noch verändert, selbst wenn es damit erhitzt wird.

In verdünnter kalter *Kalilauge* löst es sich leicht und ohne Färbung und wird auf Zusatz von Säuren wieder krystallinisch abgeschieden. Aus einer in der Wärme gesättigten Kalilösung schiefst beim Erkalten ein Kalisalz in prismatischen, wenig gefärbten Krystallen an, wovon die Lösung bisweilen ganz erstarrt; durch Einwirkung von Luft werden aber sowohl die Lösung, wie die Krystalle schnell roth gefärbt.

Von *Ammoniak* wird es, namentlich beim Erwärmen, mit gelber Farbe gelöst und beim Uebersättigen mit Salzsäure wird die Lösung violett, ohne dafs sich ein Niederschlag abscheidet. Wird die ammoniakalische Lösung mit Chlorcalcium vermischt, so entsteht anfangs weder Fällung noch Trübung, nach einiger Zeit aber bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, der sich in Berührung mit Luft sehr leicht verändert.

Setzt man die ammoniakalische Lösung des Chlorhydroanils in einem flachen Gefäfse der Einwirkung der Luft aus, so entstehen auf der Oberfläche grasgrüne Adern, die sich schnell vermehren und nach kurzer Zeit die ganze Flüssigkeit grün färben. Allmählig geht diese Farbe in roth über, wobei sich gleichzeitig ein chromgrüner krystallinischer Niederschlag abscheidet.

Wird Chlorhydroanil mit Wasser übergossen, welches mit etwas *Eisenchlorid* oder verdünnter *Salpetersäure* vermischt ist, so wird es beim Erwärmen sogleich gelb. Ebenso wirkt *salpetersaures Silberoxyd*, wenn es der Lösung des Chlorhydroanils in schwachem Weingeist zugemischt wird; es scheidet sich metallisches Silber als Spiegel oder als graues Pulver ab und aus der siedend filtrirten Lösung krystallisiren beim Er-

kalten sehr zarte, gelbe, rhombische Tafeln, die eine Verbindung des Chloranils mit 1 Aeq. Wasserstoff zu seyn scheinen.

Mit *unterchlorigsaurem Natron* übergossen, färbt sich das Chlorhydroanil tief grün und betrachtet man den neu gebildeten Körper unter dem Mikroscop, so findet man ihn aus sehr zarten Prismen bestehend. Gröfsere Krystalle erhält man durch Vermischen einer concentrirten weingeistigen Lösung von Chlorhydroanil mit einigen Tropfen unterchlorigsaurem Natron; sie sind löslich in Wasser und Alkohol und erhitzt man sie im Glasrohr, so sublimirt Chloranil, während eine kohlige Masse zurückbleibt.

Auch die Lösungen des farblosen Bi- und Trichlorhydrochinons werden durch unterchlorigsaures Natron grün gefärbt, doch wurde dabei die Ausscheidung krystallinischer Körper nicht wahrgenommen.

Aus der vorliegenden Untersuchung ist eine Reihe von Körpern hervorgegangen, die mit dem Chinon und seinen Wasserstoffverbindungen in der innigsten Beziehung stehen, und welche mit einigen schon bekannten Chlorverbindungen, die aber bis jetzt vereinzelt dastanden, eine Kette bilden, deren Glieder fest in einander greifen. Nur bei wenigen gelang es wegen Schwierigkeit der Reindarstellung oder wegen Mangel an Material nicht ihre Zusammensetzung durch Analysen festzustellen, doch bleibt ihrer Entstehungsweise und ihrer Eigenschaften wegen kein Zweifel, welcher Platz ihnen in dieser Reihe von Verbindungen angewiesen werden mufs.

Folgendes Schema wird die Uebersicht über die hierher gehörigen Körper erleichtern :

Chinon	$C^{12}\ H^4\ O^4$
Chlorchinon *	$C^{12}\ \left\{\begin{matrix}H^3\\Cl\end{matrix}\right\}\ O^4$
Bichlorchinon	$C^{12}\ \left\{\begin{matrix}H^2\\Cl^2\end{matrix}\right\}\ O^4$
Trichlorchinon	$C^{12}\ \left\{\begin{matrix}H\\Cl^3\end{matrix}\right\}\ O^4$
Chloranil	$C^{12}\ Cl^4\ O^4$
Grünes Hydrochinon	$C^{12}\ H^5\ O^4$
Braunes Chlorhydrochinon *	$C^{12}\ \left\{\begin{matrix}H^4\\Cl\end{matrix}\right\}\ O^4(+\dot{H})$
Gelbes Bichlorhydrochinon	$C^{12}\ \left\{\begin{matrix}H^3\\Cl^2\end{matrix}\right\}\ O^4$
Violettes Bichlorhydrochinon	$C^{12}\ \left\{\begin{matrix}H^3\\Cl^2\end{matrix}\right\}\ O^4+2\dot{H}$
Gelbes Trichlorhydrochinon	$C^{12}\ \left\{\begin{matrix}H^2\\Cl^3\end{matrix}\right\}\ O^4$
Gelbes Chlorhydroanil *	$C^{12}\ \left\{\begin{matrix}H\\Cl^4\end{matrix}\right\}\ O^4$
Farbloses Hydrochinon	$C^{12}\ H^6\ O^4$
Farbloses Chlorhydrochinon	$C^{12}\ \left\{\begin{matrix}H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\ O^4$
Farbloses Bichlorhydrochinon	$C^{12}\ \left\{\begin{matrix}H^4\\Cl^2\end{matrix}\right\}\ O^4$
Farbloses Trichlorhydrochinon *	$C^{12}\ \left\{\begin{matrix}H^3\\Cl^3\end{matrix}\right\}\ O^4$
Farbloses Chlorhydroanil	$C^{12}\ \left\{\begin{matrix}H^2\\Cl^4\end{matrix}\right\}\ O^4.$

Die Chlorchinone sind dem Chinon um so ähnlicher, je weniger Chloräquivalente sie enthalten, Chlorchinon und Bichlorchinon z. B. krystallisiren noch in Prismen, während Trichlorchinon und Chloranil nur in Blättern erhalten werden. Ebenso

*) Die mit einem Stern bezeichneten Verbindungen wurden noch nicht vollkommen rein oder in so geringer Menge erhalten, dafs die Richtigkeit der aufgestellten Formeln nicht durch Analysen bewiesen werden konnte.

ist das Verhältnifs der Hydrochinone zu den Chlorhydrochinonen; das farblose Chlorhydrochinon ist in Wasser fast ebenso löslich, wie das farblose Hydrochinon, das Bichlorhydrochinon ist schon schwerlöslich und das Chlorhydroanil endlich ist selbst in siedendem Wasser ganz unlöslich. — In keinem dieser Körper kann das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd nachgewiesen werden.

Während die Chlorchinone das Lackmuspapier nicht, oder doch nur unbedeutend röthen, zeigen hingegen die Wasserstoffverbindungen deutlich saure Eigenschaften. Die farblosen Chlorhydrochinone haben den Character von schwachen Säuren und erzeugen in weingeistigen Lösungen von neutralem essigsaurem Bleioxyd weifse Niederschläge, die sich auf Zusatz von etwas Ammoniak noch vermehren.

Da durch Uebergiefsen des Chinons mit Chlorwasserstoffsäure farbloses Chlorhydrochinon entsteht, so war es nicht unwahrscheinlich, dafs auf dieselbe Weise aus dem Chlorchinon das Bichlorhydrochinon, aus dem Bichlorchinon das Trichlorhydrochinon u. s. f. entstehen könnten; durch Versuche ist es aber aufser Zweifel gestellt, dafs eine solche Verwandlung nicht stattfindet, das Bichlorchinon z. B. löst sich ohne Zersetzung in siedender concentrirter Salzsäure und scheidet sich beim Erkalten unverändert wieder ab.

Von nicht unbedeutendem Interesse scheinen noch einige Verbindungen zu seyn, auf die in der vorliegenden Arbeit nur aufmerksam gemacht werden konnte, da ihre Untersuchung wegen Mangel an Material augenblicklich unmöglich war. Es gehören hierher hauptsächlich die chlorhaltigen Säuren, welche durch Einwirkung von Kali aus dem Bi- und Trichlorchinon entstehen und der in weifsen Nadeln krystallisirende Körper, welcher sich beim Uebergiefsen des Chlorchinons mit concentrirter Schwefelsäure bildet; ihre nähere Kenntnifs scheint nicht ohne Wichtigkeit für die Constitution dieser Körper zu seyn

und ich werde mich defshalb mit ihrer Untersuchung beschäftigen, sobald mir wieder hinreichende Mengen von Chinasäure zu Gebote stehen.

Ueber die Verwandlungsproducte der Milchsäure durch Chlor im Entstehungsmomente;

von *Demselben.*

Wird Milchsäure oder ein milchsaures Salz mit Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so erhält man ein Destillat, aus welchem sich auf Zusatz von Kali schwere ölförmige Tropfen abscheiden, die den Geruch des Formylsuperchlorids haben.

Ist das Chlor nicht in hinreichender Menge vorhanden, so wird hauptsächlich Aldehyd gebildet; durch Kali entsteht dann im Destillat nur eine Trübung und nach einiger Zeit scheidet sich ein brauner harzähnlicher Körper (Aldehydharz) daraus ab. Diefs ist z. B. der Fall, wenn 1 Thl. milchsaures Eisenoxydul, 4 Thle. Braunstein und Kochsalz und 4 Thle. Schwefelsäure, welche mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser verdünnt ist, der Destillation unterworfen werden.

Aendert man diefs Verhältnifs dahin ab, dafs auf 1 Thl. milchsaures Eisenoxydul 10 Thle. Braunstein und Kochsalz, 10 Thle. Schwefelsäure und 12—14 Thle. Wasser kommen, so geht die Einwirkung des Chlors sehr ruhig vor sich und nur in den zuerst übergehenden Portionen des Destillats läfst sich Aldehyd durch den Geruch und durch die Reaction mit Kali nachweisen. Sammelt man das später Uebergehende allein auf und rectificirt es über Chlorcalcium, so kann das Destillat ohne Erhitzung oder Bräunung mit concentrirter Schwefelsäure ver-

mischt werden und in der Ruhe scheidet sich ein farbloses, dem Chloral ähnliches Liquidum ab.

Dieses ist aber kein reines Chloral, denn sucht man es durch Destillation von der Schwefelsäure zu trennen, so wird ein grofser Theil desselben unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und unter Schwärzung der Schwefelsäure zerstört; das Uebergehende ist aber hauptsächlich Chloral, es verwandelt sich mit wenig Wasser in krystallinisches Chloralhydrat und aus der wässerigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Kali Formylsuperchlorid ab.

Der durch heifse Schwefelsäure zerstörbare Körper scheint ein intermediäres Product zu seyn, man erhält um so weniger davon, je mehr Chlor auf die Milchsäure einwirkte und man darf erwarten, dafs bei einem gewissen Verhältnifs der Milchsäure zum Chlorentwicklungsgemisch Chloral als Hauptproduct erhalten wird.

Ueber die Analyse chlorhaltiger organischer Verbindungen;

von *Demselben.*

Die Analyse organischer Substanzen durch Verbrennung mit Kupferoxyd bei gleichzeitiger Anwendung von Sauerstoffgas gewährt in vielen Fällen, namentlich wenn kohlenstoffreiche, nicht flüchtige Körper zur Untersuchung vorliegen, so entschiedene Vortheile und ist für den einigermafsen Geübten so leicht und sicher auszuführen, dafs er sie schwerlich gegen eine andere Methode vertauschen wird.

Enthalten aber die zu untersuchenden Verbindungen Chlor, so können bisweilen nicht unbedeutende Abweichungen, sowohl in der Kohlenstoff- wie in der Wasserstoffbestimmung eintreten

und diese Abweichungen bemerkt man stets, wenn das Kupferoxyd schon zu mehreren Analysen benutzt worden ist. In diesem Falle wird das gebildete Kupferchlorid durch das hinzuströmende Sauerstoffgas in Kupferoxyd und freies Chlor zerlegt, welches dann sowohl das Gewicht des Chlorcalciumrohrs, wie das des Kaliapparats vergröfsert.

Dafs eine solche Zersetzung stattfindet, kann schon an dem Geschmack der Luft, welche man durch das Chlorcalciumrohr saugt, erkannt werden, doch schien es mir nicht unwichtig, dieses noch durch einen besonderen Versuch nachzuweisen.

Es wurde defshalb eine Quantität Kupferoxyd mit Salzsäure angefeuchtet und nach gelindem Glühen in ein Verbrennungsrohr gefüllt, welches am vorderen Ende mit einem zweischenklichen dünnen Glasrohr verbunden war, durch welches das entweichende Gas in einen Cylinder mit Wasser, in welchem sich ein Tropfen Quecksilber befand, geleitet werden konnte. Nachdem das Kupferoxyd bis zum Glühen erhitzt war, wurde Sauerstoff zuströmen gelassen. Das entweichende Gas verwandelte schnell das metallische Quecksilber in Calomel und die abfiltrirte Flüssigkeit wurde sowohl durch Schwefelwasserstoff wie durch salpetersaures Silberoxyd getrübt, wodurch die Entwicklung von Chlor aufser Zweifel gesetzt wird.

Um nun den Fehler, welcher durch diesen Umstand bei der Analyse chlorhaltiger organischer Verbindungen eintreten kann, zu beseitigen, braucht man nur in das vordere Ende des Verbrennungsrohrs eine Spirale von dünnem Kupferblech einzuschieben und diese während der Verbrennung im Glühen zu erhalten; das freiwerdende Chlor verbindet sich dann mit dem Kupfer und man wird immer genaue Resultate erhalten, wenn man nicht mehr Sauerstoff in das Verbrennungsrohr einströmen läfst, als zur vollständigen Verbrennung der Substanz erforderlich ist, d. h. nicht länger als bis sich auf dem unteren Theile der Kupferspirale eine Oxydschicht zu bilden anfängt.

Beiträge zur Ernährungslehre;

von *W. Henneberg.*

I. *Der Stickstoffgehalt der Nahrung.*

Seitdem man in der neueren Zeit angefangen hat die Ernährung der Thiere vom chemisch-physiologischen Standpunkte zu betrachten, sind von mehreren Chemikern zum praktischen Gebrauch Tabellen über Nahrungsäquivalente aufgestellt, welche aus dem Stickstoffgehalt der Nahrungsmittel hergeleitet wurden. Boussingault war der Erste, der, nach wissenschaftlicher Weise die Wage in der Hand, aus der Praxis vielfältige Bestätigung für diese Zahlenangaben brachte. Oft traten indessen bei seinen Versuchen, entsprechend den Beobachtungen der angesehensten Landwirthe, bedeutende Unterschiede zwischen Theorie und Erfahrung hervor und Boussingault selbst spricht es deutlich aus, dafs der Stickstoffgehalt nur einen einzigen, obgleich sehr wichtigen Faktor bei der Bestimmung der Nahrungsäquivalente abgeben könne. Ich beabsichtige für die wichtigsten Momente der Ernährungslehre durch vergleichende Versuche einige Beiträge zu sammeln, mit dem vollen Bewufstseyn, dafs eine Entscheidung erst dann bevorsteht, wenn man aus vielen Beobachtungen Durchschnittswerthe zusammenstellen kann. Meine Untersuchungen, welche nebenbei noch practische Zwecke verfolgen, sind auf der gräflich Stollbergischen Domäne Wasserleben in der Preuss. Provinz Sachen angestellt mit mittelfeinen Merinohammeln, welche bei einem Lebensgewichte von 70 Pfund etwa 2 bis 2½ Pfund kalt gewaschene Wolle zur Schur bringen. Die Möglichkeit sie zu unternehmen, so wie die technische Beurtheilung der Thiere, verdanke ich meinem Vater, dem Pächter des Gutes. — Die folgenden Blätter ent-

halten, wie die Ueberschrift besagt, zunächst Beobachtungen, welche für den Verbrauch an Stickstoff in den verschiedenen Nahrungsmitteln Zahlenwerthe feststellen.

Das einzige Mittel, um nach quantitativer Methode über den Nahrungswerth in der Praxis zu entscheiden, sind wiederholte Wägungen der Thiere. Die Unsicherheit dieser Methode liegt auf der Hand, wenn man bedenkt, dafs hierbei Fleisch, Fett, Knochen, Wolle etc. einander gleichgesetzt werden. Allein Zahlenangaben sind nur auf diese Weise zu erlangen und sie mufsten mir daher ebenfalls genügen. Proportionale Gewichtszunahme darf hier indessen als Beweis entsprechender Nahrungsfähigkeit durchaus nicht zugelassen werden, mit gröfserer Sicherheit das Gleichbleiben des Gewichtes. Aus der später mitgetheilten Wägungstabelle wird man ersehen, dafs es ziemlich gelungen ist die Thiere auf dem Normalgewichte zu erhalten.

Wenn ferner die stickstoffhaltigen Substanzen bei gewöhnlicher Haltung, ohne Mästung zu bezwecken, zur Ergänzung der durch den Umsatz zerstörten Gebilde dienen, oder mit andern Worten zur Hervorbringung der Muskelkraft, so sind offenbar bei derartigen Versuchen Thiere, welche zu einer regelmäfsigen Thätigkeit angehalten werden, im Stalle ruhenden vorzuziehen. Boussingault verwandte defshalb zu seinen Untersuchungen über Nahrungsäquivalente Pferde, allein ohne Brückenwage sind Wägungen derselben unmöglich. Ein anderer Uebelstand bei Schafen ist die Production eines so stickstoffreichen Stoffes wie die Wolle. In Bezug auf Wollreichthum hat man die zu den Versuchen verwandten Hammel einer genauen vergleichenden Prüfung unterworfen.

Sechzig ältere Thiere wurden am 8. November 1848 in sechs Abtheilungen so vertheilt, dafs das Gesammtgewicht von je zehn nur unbedeutende Differenzen zeigte. Sie wurden bis auf

das abweichende Futter ganz gleichmäßig gehalten; ich bemerke besonders, dafs sie stets reichlich mit Wasser versorgt waren. Eine Salzfütterung wurde aus bestimmten Gründen nicht gegeben.

Die sechs Abtheilungen erhielten gemeinschaftlich per Stück und Tag ein Pfund Kleeheu und zwei Pfund Weizenstroh; was vom letzteren übrig blieb wurde zurückgewogen, da man indessen nicht bestimmen kann, wie viel davon in die Streu geräth, so ist der wirkliche Verbrauch an Stroh geringer, als die Differenzen der Wägungen angaben. Ein zweites Pfund Klee, welches mit der ersten Abtheilung verfüttert wurde, war ersetzt bei :

No. 2 durch ½ Pfd. Weizenspreu (Kaff) und 2 Pfd. weifse Kartoffeln.

No. 3 durch ½ Pfd. Weizenspreu und 2 Pfd. weifse schlesische Zuckerrüben.

No. 4 durch ½ Pfd. Weizenspreu und 2 Pfd. Kohlrüben.

No. 5 durch ½ Pfd. Weizenspreu und 2 Pfd. Runkelrüben (Turnips) rothe Varietät.

No. 6 durch ½ Pfd. Weizenspreu und 2 Pfd. Runkelrüben gelbe Varietät.

Die Abwägung der täglichen Futterrationen wurde zum gröfsten Theil von einem jungen Landwirthe Hrn. Alsfafser zum Theil von mir selbst besorgt.

Aus den im Anhange mitgetheilten analytischen Datis sind folgende Durchschnittswerthe *) berechnet :

*) Während der ganzen Dauer des Versuchs hat man nur von dem Vorrathe genommen, welcher zu obigen Bestimmungen diente.

	Wassergehalt	Stickstoff in wasserfreier Substanz	Stickstoff im Futter
Kleeheu	15,6 pC.	2,22 pC.	1,87 pC.
Weizenspreu	12,9	0,78	0,68
Kartoffeln	75,8	1,43	0,34
Zuckerrüben	83,0	1,36	0,23
Kohlrüben	87,25	2,16	0,275
rothe Turnips	83,9	1,13	0,18
gelbe Turnips	87,6	1,23	0,15.

Für das Weizenstroh liefsen sich nur schwierig Bestimmungen treffen, weil die Schafe das darin enthaltene Kraut, so wie Aehren und Blattreste vorzugsweise abfressen; ich nehme als Stickstoffgehalt im lufttrocknen Zustande, sicher nicht zu hoch, 5,0 pC. an.

Vom 8. November 1848 bis 16. Januar 1849, in 69 Tagen haben demnach die sechs Abtheilungen erhalten in Pfunden ausgedrückt.

		Pfund	Stickstoff	Stickstoff im abweichenden Futter	Gesammtverbrauch an Stickstoff	Stickstoff pr. Tag u. Stück in Loth
I.	Klee	690	12,90			
	Klee	690	12,90			
	Stroh	856½	4,28	17,18	30,08	1,391
II.	Klee	690	12,90			
	Kaff	345	2,34			
	Kartoff.	1380	4,69	11,09	23,99	1,112
	Stroh	813½	4,06			
III.	Klee	690	12,90			
	Kaff	345	2,34			
	Zuckerr.	1380	3,17	9,55	22,45	1,041
	Stroh	809	4,04			
IV.	Klee	690	12,90			
	Kaff	345	2,34			
	Kohlrb.	1380	3,79	10,36	23,26	1,078
	Stroh	847	4,23			
V.	Klee	690	12,90			
	Kaff	345	2,34			
	r.Turn.	1380	2,48	9,24	22,14	1,027
	Stroh	884	4,42			

		Pfund	Stickstoff	Stickstoff im abweichenden Futter	Gesammtverbrauch an Stickstoff	Stickstoff pr. Tag u. Stück in Loth
VI.	Klee	690	12,90			
	Kaffe	345	2,34			
	g.Turn.	1380	2,07	9,01	21,91	1,016.
	Stroh	919	4,60			

Die Ergebnisse, welche die wiederholten Wägungen der Hämmel lieferten, enthält nachstehende Tabelle.

Abthl. Futter	8.Nov. 1848	18.Nov. 1848	28. Nov. 1848	8.Dec. 1848	18.Dec. 1848	16.Jan. 1849	Durchschnitt v.18.Nov.1848 bis16.Jan.1849
I. Kleeheu	689	715½	724¾	724¾	718¾	726¼	722
II. Kartoffeln	688½	712¼	726	706¾	706	729	716
III. Zuckerrüben	688¼	693¾	707½	733	717	718	714
IV. Kohlrüben	686	716½	711¼	711	710¼	713¾	712½
V. rotheTurnips	686¼	707¼	694¼	714½	717¼	717¾	710
VI. gelbeTurnips	687¼	709¼	737¼	740¼	719	733¼	728½.

Um diesen Zahlen sogleich die nöthigen Notizen über die sonstige Beschaffenheit der Thiere beizugeben, die ich leider nicht durch Zahlen belegen kann, bemerke ich, dafs die vier ersten Abtheilungen in Quantität der Wolle keine sichtbaren Unterschiede zeigen, während V. und VI. bedeutend nachstehen. Am mildesten durch Fettreichthum erscheint die Wolle der mit Kartoffeln gefütterten Hämmel, ihr zunächst stehen die der III. und IV. Abtheilung; den geringsten Grad von Feltigkeit besitzt die Wolle der I. Abtheilung, welche Klee erhalten hat.

Lassen wir diese Bemerkungen indefs vorläufig bei Seite und halten uns an die obigen Zahlen. Man kann sie in mehrfacher Weise betrachten.

1) Wenn man die Beobachtung Boussingault's, dafs das Gewicht eines Thieres im Verlaufe eines Tags ohne äufsere Veranlassungen ziemlich grofsen Schwankungen unterworfen ist, berücksichtigt, so giebt die Berechnung der Durchschnittsge-

wichte, wie sie die letzte Columne der Tabelle enthält *), offenbar das zweckmäfsigste Mittel, um die zufälligen Gewichtsverschiedenheiten auszugleichen. Bringt man hierbei noch die ursprünglichen Gewichtsdifferenzen in Anschlag, so stehen Kartoffeln (713½), Zuckerrüben (711¾), Kohlrüben (712½) und rothe Turnips (709¼) einander ziemlich nahe und nur bei Klee (719) und gelbe Turnips**) (727¼) zeigen sich Unterschiede zu Gunsten dieser Nahrungsmittel.

2) Betrachtet man die Abweichungen von diesen Normalgewichten, so finden sich bei den verschiedenen Futtermitteln bedeutende Verschiedenheiten. Wir beginnen die Rechnung erst dann, wenn eine unmittelbar folgende Wägung zum ersten Male eine Abnahme im Gewicht ergiebt und finden so folgendes: Während die Totalabweichungen bei Klee 7¼ Pfund, bei Kohlrüben 6¼ Pfd. betragen, kommen bei den übrigen Differenzen vor von 23 Pfd. (Kartoffeln und rothe Turnips), 16 Pfd. (Zuckerrüben) und 21 Pfd. (gelbe Turnips). Ich lege auf diese Thatsachen ein besonderes Gewicht, weil man wohl mit Sicherheit behaupten darf, dafs je angemessener die Lebensweise, desto geringer die Abweichungen im Lebensgewicht.

Um endlich eine Entscheidung über den wirklichen Nahrungswerth der Futtermittel zu treffen, ist eine Combination dieser verschiedensten Verhältnisse nothwendig.

Vom chemischen Standpunkte, so zu sagen, dürfen wir zunächst behaupten, dafs ein gröfserer Strohverbrauch (S) (siehe oben), einer geringeren Nahrungsfähigkeit (F) des daneben gegebenen Futtermittels entspricht und umgekehrt. Dem Nahrungs-

*) Die erste Wägung am 8. November wurde nicht bei der Berechnung zugezogen, da die Thiere in einem sehr schlechten Zustande auf den Stall kamen.

**) Vielleicht fand hier ein gewisser Grad der Mästung durch Fettproduction statt; die Hämmel hatten von sämmtlichen Abtheilungen den dunkelsten und ruhigsten Platz im Stalle.

werthe proportional erscheinen dagegen Wolfreichthum (W) Milde derselben (M) das durchschnittliche Gewicht der Thiere (G) und die Constanz ihrer Gewichte (C). Wollte man in einer Formel diese Beziehungen zusammenstellen, so wäre etwa $F = \frac{W\ M\ G\ C}{S}$.

Um in dieser mathematischen Bezeichnungsweise zu bleiben, dürfte man den Gröfsen M, G, C und S eine Veränderlichkeit etwa in arithmetrischer, der Gröfse W in geometrischer Progression zuschreiben. Nach unparteiischer Würdigung aller im Vorigen angeführten Thatsachen beurtheile ich die mehr oder weniger günstige Haltung der Thiere in dieser Reihenfolge: Klee, Kartoffeln, Steckrüben, Zuckerrüben nahe gleich; um vieles geringer gelbe und rothe Turnips.

Ohne den Klee in Vergleich zu ziehen, stehe ich nicht an in den Angaben der neuesten landwirthschaftlichen Schriftsteller (Weckherlin, Thierproduction 1846, I. S. 178) über die Nahrungswerthe der Wurzelgewächse eine Bestätigung meiner unvollkommenen Versuche zu sehen. Nach der am angeführten Orte mitgetheilten Reductionstabelle von Pabst entsprechen:

200	Kartoffeln
275—300	Zuckerrüben
260—275	Kohlrüben
400	Turnips,

wobei Weckherlin bemerkt: „Dafs den Runkelrüben (Zuckerrüben) ein den Kartoffeln etwas näher kommender und den Turnips ein den Runkelrüben näher kommender Futterwerth beigelegt werden dürfe.“ Diese Zahlen, welche ich der Erfahrung vollkommen entsprechend halte, stehen in einer unverkennbaren Beziehung zu dem Stickstoffgehalt der Nahrungsmittel. Nach meinen Analysen sind in Bezug auf Stickstoffgehalt ein ander Aequivalent:

200 Kartoffeln
248 Steckrüben
296 Zuckerrüben
450 gelbe Turnips
376 rothe Turnips.

Die Abweichungen zwischen berechnetem und beobachtetem Futterwerthe erstrecken sich auf so geringe Grenzen, dafs man mit Fug und Recht den Nahrungswerth proportional setzen darf dem Stickstoffgehalt.

Die Quantität Stickstoff, die von der ersten Abtheilung im Klee verzehrt wurde, ist um ein bedeutendes gröfser als bei sämmtlichen übrigen. In 69 Tagen finden wir den Stickstoffverbrauch um 6 Pfund den der II. Abtheilung überwiegend und doch sind kaum Unterschiede zu Gunsten der einen oder der andern bemerkbar. Sollte auch der Stickstoffgehalt im Kleefutter durch die Analyse zu hoch angegeben seyn, weil man nur den Klee und nicht die darin befindlichen Kräuter und Gräser berücksichtigte, so sind doch selbst nach den niedrigsten Angaben, die ich bei Boussingault finde (1,54 pC. in lufttrockner Substanz) die Differenzen zu bedeutend, um sie Beobachtungsfehlern zuzuschreiben.

Die mit Klee gefütterten Thiere haben nach der Wägungstabelle theilweise einen Vorrang im Gewichte behauptet, aber weder diese Fleischproduction, noch in irgend einer Weise die Wolle *) kann den Mehrverbrauch an Stickstoff aufwiegen. Nach fast übereinstimmenden Mittheilungen der Landwirthe sind 2 Pfund Kartoffeln ein Aequivalent für 1 Pfund Klee; diese Zahlen sind dem Klee noch ungünstiger als

*) In der Voraussetzung, dafs 100 Pfund kalte gewaschene Wolle nach vollständiger Reinigung 75 Pfd. Wollenfaser hinterlassen, letztere mit einem Stickstoffgehalt von 18 pC., entsprechen 6 Pfd. Stickstoff in 44 Pfd. Wolle, mehr als die 10 Schafe im ganzen Jahre produciren.

diese Versuche ergeben, wo neben 2 Pfund Kartoffeln eine Quantität Weizenspreu ($\frac{1}{2}$ Pfund) gefüttert wurde, welche genau so viel Stickstoff enthält als ein Pfund Kartoffeln.

Es darf wohl als gewifs angenommen werden, dafs die assimilirbaren stickstofffreien Bestandtheile im Klee einen bei weitem geringeren Theil der ganzen Substanz ausmachen als in den sogenannten Wurzelfrüchten. Die Zusammensetzung der Kartoffeln und verschiedenen Rübenarten dagegen wird in dem Gehalt stickstofffreier Nahrungsmittel nur unbedeutend unter einander abweichen.

Abgesehen von den Relationen, welche die unorganischen Nahrungstheile zeigen werden, glaube ich hiernach als Endresultat der beschriebenen Versuche folgenden Sätzen eine gewisse Begründung zuschreiben zu dürfen.

1) In Nahrungsmitteln, welche man nach ihrer chemischen Zusammensetzung einer und derselben Gruppe zuordnet, ist der Nahrungswerth proportional dem Stickstoffgehalt. Für weitere Versuche möchte ich etwa folgende Classen der Futtermittel aufstellen.

Heu der Gräser.

Heu und Stroh der Leguminosen:

a) Klee, Luzerner, Esparsette.

b) Erbsen, Wicken, Linsen, Bohnen.

Stroh der Cerealien,

Wurzelgewächse,

Körner.

2) Diese Proportionalität findet nicht statt, wenn man von der Nahrungsfähigkeit der einen Gruppe auf die einer andern schliefsen will; es wird vielmehr das aus dem Stickstoffgehalte abgeleitete Aequivalent durch einen aus der Erfahrung entnommenen Coefficienten vergröfsert oder vermindert werden müssen.

Analytische Belege.

Kleeheu vom ersten Schnitt in der Blüthe gehauen.

1,727 Grm. verloren im Wasserbade 0,258 Grm. = 14,9 pC.

6,337 Grm. verloren im Wasserbade 1,032 Grm. = 16,3 pC.

Einige unversehrte Stängel wurden mit Blüthen und Blättern zerschnitten getrocknet und möglichst fein gerieben. Von dem zerriebenen Gemenge gaben 0,711 Grm. bei 100° getrocknet 0,111 Platin = 2,22 pC. Stickstoff. (Bei einer anderen Bestimmung mit verschiedener Substanz erhielt man von 1,314 Grm. bei 100° getrocknet 0,225 Platin = 2,43 pC. Stickstoff.)

Weizenspreu.

0,670 Grm. verloren im Wasserbade 0,085 Grm. = 12,7 pC.

0,592 „ „ „ „ 0,078 „ = 13,1 „

1,0565 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,0585 Grm. Platin = 0,78 pC. Stickstoff.

Kartoffeln.

500 Grm. in dünnen Scheibchen geschnitten verloren beim Trocknen auf dem Ofen 391 Grm. Von dem gepulverten Rückstande verloren 5,106 Grm. im Wasserbade 0,162 Grm., im Ganzen 78,9 pC.

7,145 Grm. verloren im Wasserbade 5,466 Grm. = 76,5 pC.

6,682 „ „ „ „ 4,807 „ = 71,9 „

1,5665 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,149 Grm. Platin = 1,34 pC. Stickstoff.

1,889 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,203 Grm. Platin = 1,52 pC. Stickstoff.

Zuckerrüben.

500 Grm. im Ofen getrocknet verloren 423 Grm. 1,822 dieser getrockneten Substanz verloren im Wasserbade 0,04, im Ganzen 84,9 pC.

500 Grm. gaben 96 Grm. Rückstand, 2,213 davon verloren bei 100° 0,072, im Ganzen 81,4 pC.

6,482 Grm. verloren im Wasserbade 5,359 Grm. = 82,6 pC.

1,46 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,158 Grm. Platin = 1,53 pC. Stickstoff.

0,8385 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,071 Grm. Platin = 1,20 pC. Stickstoff.

Kohlrüben.

500 Grm. gaben auf dem Ofen getrocknet 74 Grm. Rückstand. Hiervon verloren 3,87 Grm. im Wasserbade 0,299 Grm., im Ganzen 86,34 pC.

4,271 Grm. verloren bei 100° getrocknet 3,767 Grm. = 88,20 pC.

0,9925 Grm. trockne Substanz gaben 0,1505 Grm. Platin = 2,15 pC. Stickstoff.

0,6885 Grm. trockne Substanz gaben 0,106 Grm. Platin = 2,18 pC. Stickstoff.

Rothe Turnips.

500 Grm. gaben 83,5 Grm. auf dem Ofen getrockneten Rückstand; 4,622 hiervon verloren bei 100° getrocknet 0,095 Grm., im Ganzen 83,6 pC.

4,120 Grm. verloren im Wasserbade 3,517 Grm. = 85,11 pC.

4,539 „ „ „ „ 3,766 „ = 82,97 „

1,939 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,1735 Grm. Platin = 1,13 pC. Stickstoff.

Gelbe Turnips.

500 Grm. gaben 66,7 Grm. auf dem Ofen getrockneten Rückstand; 4,315 Grm. desselben verloren im Wasserbade 0,142 Grm. Wassergehalt, im Ganzen 87,08 pC.

6,041 Grm. verloren im Wasserbade 5,392 Grm. = 89,43 pC.

4,92 „ „ „ „ 3,25 „ = 86,39 „

1,2935 Grm. trockner Substanz gaben 0,1135 Grm. Platin = 1,24 pC. Stickstoff.

1,214 Grm. gaben 0,1045 Grm. Platin = 1,22 pC. Stickstoff.

Sämmtliche Analysen wurden in den Monaten December und Januar vollendet. Zu jeder Stickstoffbestimmung wurde eine verschiedene Substanz angewandt.

Ueber die Einwirkung der Phosphorsäure auf Cholesterin;

von *Constantin Zwenger.*

Das Cholesterin wird in der Wärme von concentrirter Phosphorsäure mit Leichtigkeit zerlegt; die Zersetzungsproducte sind ähnlicher Art, wie die durch Schwefelsäure erhaltenen *), es sind gleichfalls feste, wohlcharacterisirte Kohlenwasserstoffe, die sich aber bestimmt durch ihre physikalischen Eigenschaften von den dort beschriebenen unterscheiden lassen.

Nimmt man einen Theil Cholesterin und ungefähr sechs bis acht Theile concentrirte Phosphorsäure und dampft kochend ein, so wird, wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf 137° — den Schmelzpunct des Cholesterins — gestiegen ist, ein Schmelzen, aber zu gleicher Zeit eine vollkommene Zersetzung des Cholesterins eintreten. Man mufs sich hierbei hüten, die Temperatur über diesen Punct zu steigern, oder das Schmelzen zu lange zu unterhalten, da sonst Zersetzungsproducte secundärer Art gebildet werden. Noch ehe das Schmelzen des Cholesterins eintritt, verliert dasselbe seine krystallinische Beschaffenheit und wird schwach gelblich von Farbe. Das zersetzte Cholesterin giebt mit Wasser übergossen eine schmutzigweifse, weiche, knetbare

*) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI.

Masse; die abgegossene Phosphorsäure enthält nur sehr geringe Mengen organischer Substanz in Lösung. Die zersetzte Masse besteht aus zwei neuen Kohlenwasserstoffen, wovon ich den einen a Cholesteron und den anderen b Cholesteron nennen will.

a Cholesteron.

Um diesen Körper darzustellen, kocht man das durch Phosphorsäure zersetzte Cholesterin, nachdem es durch Waschen mit warmem Wasser so viel wie möglich von Phosphorsäure befreit ist, mit Weingeist aus. Die erste Partie enthält gewöhnlich noch freie Phosphorsäure und das a Cholesteron krystallisirt daraus nur schwer, man stellt sie defswegen am zweckmäfsigsten bei Seite. Durch wiederholte Auskochungen mit Weingeist läfst sich alles a Cholesteron vollständig ausziehen, beim Erkalten der Lösung krystallisirt es in feinen, langen Nadeln gröfstentheils heraus. Bei diesem Kochen des zersetzten Cholesterins mit Weingeist schmilzt die ganze Masse und verwandelt sich in eine ölartige gelbgefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder erstarrt. Jemehr nun durch den Weingeist das a Cholesteron daraus entfernt wird, desto weniger schmelzbar wird der Rückstand, bis zuletzt, wenn alles a Cholesteron aufgelöst ist, eine schwach gelblich gefärbte, mitunter etwas harzartige, feste Substanz in geringer Menge zurückbleibt, die hauptsächlich aus b Cholesteron besteht.

Die Krystalle von a Cholesteron, die man so in ziemlicher Quantität gewonnen hat, werden durch mehrfaches Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein dargestellt. Man erhält gerade rhombische, mit zwei Flächen zugeschärfte, farblos durchsichtige, starkglänzende Säulen, die bei langsamer Krystallisation öfters die Länge eines halben Zolls erreichen. Sie schmelzen schon bei 68° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, die gewöhnlich erst nach völligem Erkalten und längerem Stehen wieder krystallinisch fest wird. Bei höherer Temperatur kocht das a Cho-

lesteron und läfst sich beinahe unverändert überdestilliren, das gelblich gefärbte Destillat erstarrt nach einiger Zeit zu einer strahlig krystallinischen Masse. Angezündet brennt es mit rufsender Flamme. Von Chlor wird es leicht unter Entwickelung von Salzsäure zerlegt. Durch Salpetersäure erleidet es eine ähnliche Oxydation, wie die durch Schwefelsäure abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe. Schwefelsäure färbt es roth. In Wasser ist es unlöslich, von Weingeist wird es in der Kälte nur wenig, in der Kochhitze viel leichter gelöst, und zwar um so mehr, je concentrirter der Weingeist ist, beim Erkalten krystallisirt es gröfstentheils heraus. In Aether, in ätherischen und fetten Oelen ist es sehr löslich. Es ist ohne Geruch und ohne Geschmack und leichter wie Wasser.

I. 0,2145 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,689 Kohlensäure und 0,233 Wasser.

II. 0,203 Grm. Substanz gaben 0,653 Kohlensäure und 0,2225 Wasser.

III. 0,197 Grm. Substanz gaben 0,634 Kohlensäure und 0,215 Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	Mittel
Kohlenstoff	87,60	87,73	87,77	87,70
Wasserstoff	12,06	12,17	12,12	12,12
	99,66	99,90	99,89	99,82.

b Cholesteron.

Den Rückstand, der von Weingeist nicht gelöst wurde, kocht man mit Aether aus. Er löst sich darin um so leichter, je mehr harzige Bestandtheile vorhanden sind, sonst geschieht die Auflösung nur schwierig. Die ätherische Lösung scheidet beim Erkalten und Verdunsten das b Cholesteron als eine weifse, schwach glänzende krystallinische Masse ab, die sich durch Auskochen mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus

Aether von dem anhängenden a Cholesteron sowohl, wie von der harzartigen Substanz leicht befreien läfst.

Das b Cholesteron löst sich in Aether selbst in der Wärme nur schwer, in Weingeist kaum und in Wasser gar nicht. Von ätherischen und fetten Oelen wird es dagegen leicht aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt dasselbe in äufserst feinen, schwach seidenglänzenden, weifsen Nadeln, die sich an einander häufen und eine verfilzte Masse darstellen, welche wie ein Schwamm den Aether in sich aufnimmt; daher kommt es, dafs eine in der Wärme dargestellte concentrirte Lösung nach einiger Zeit zu einer voluminösen gallertartigen Masse erstarrt, die beim Auspressen oder Trocknen zu einer unbedeutenden Menge einschrumpft. Das b Cholesteron schmilzt bei ungefähr 175° und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden, krystallinischen, spröden Masse. Bei höherer Temperatur läfst es sich nicht ohne eine theilweise Zersetzung überdestilliren. Es brennt mit rufsender Flamme. Gegen Chlor, Salpetersäure und Schwefelsäure verhält es sich im Allgemeinen wie die anderen Kohlenwasserstoffe. Es ist gleichfalls geruch- und geschmacklos und leichter wie Wasser.

I. 0,1875 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,602 Kohlensäure und 0,205 Wasser.

II. 0,1595 Grm. Subst. gaben 0,514 Kohlens. und 0,172 Wasser.

Dieses entspricht in 100 Theilen :

	I.	II.	Mittel
Kohlenstoff	87,56	87,88	87,70
Wasserstoff	12,14	11,98	12,04
	99,70	99,86	99,74.

Demnach besitzt das a Cholesteron sowohl wie das b Cholesteron eine ganz ähnliche oder gleiche procentische Zusammensetzung, wie die durch Schwefelsäure abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe.

Das b Cholesteron hat zwar im Allgemeinen einige Aehnlichkeit *) mit dem b Cholesterilin, es unterscheidet sich jedoch schon leicht durch seinen um ungefähr 80° niedrigeren Schmelzpunct und durch seine Krystallform. Es krystallisirt aus der ätherischen Lösung niemals wie das b Cholesterilin in Blättchen, sondern stets in sehr feinen Nadeln.

Durch die Einwirkung der Phosphorsäure auf Cholesterin erhält man eine ziemlich scharfe Zerlegung. Das Cholesterin zerfällt beinahe genau in a und b Cholesteron, wenn die Temperatur nicht über den Schmelzpunct des Cholesterins gesteigert wird. Die gröfste Ausbeute erhält man von a Cholesteron, während unter allen Umständen das b Cholesteron nur in geringer Menge gewonnen werden kann. Gewöhnlich findet sich noch eine geringe Quantität eines harzartigen Körpers theils in der alkoholischen, theils und zwar hauptsächlich in der ätherischen Lösung, woraus das b Cholesteron krystallisirt erhalten wurde. Die Menge dieses Körpers steigert sich sehr, wenn die Zerlegung des Cholesterins mit Phosphorsäure nicht mit der gehörigen Vorsicht ausgeführt wird und ist dann die Ursache, dafs neben dem Verlust an Substanz die Reindarstellung dieser Kohlenwasserstoffe mehr oder weniger erschwert ist. Dieser harzartige Körper, den ich bisweilen vollkommen farblos durchsichtig erhalten habe, ist wohl nichts anders als ein amorpher Kohlenwasserstoff, ähnlich dem a Cholesterilin, die Eigenschaften und die Zusammensetzung desselben habe ich nicht weiter untersucht.

Bei der Analyse dieser Kohlenwasserstoffe erhält man sehr leicht zu wenig Kohlenstoff, wenn die Verbrennung nicht mit der gröfsten Vorsicht ausgeführt wurde. Diese Erfahrung und

*) Bei dieser Gelegenheit will ich eines Druck- oder Schreibfehlers erwähnen, der sich in meiner Abhandlung: „Ueber die chemische Constitution des Cholesterins" eingeschlichen hat. Bd. LXVI, S. 8 heifst es vom b Cholesterilin: „in Aether löst es sich in der Wärme ziemlich leicht" statt: in Aether löst es sich selbst in der Wärme ziemlich schwer.

der Umstand, dafs der Wasserstoffgehalt aller aus dem Cholesterin abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe mit dem des Cholesterins beinahe gleich ist, veranlafsten mich, die Zusammensetzung des Cholesterins nochmals zu controliren.

0,2075 Grm. vollkommen reines, geschmolzenes Cholesterin gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,641 Kohlensäure und 0,225 Wasser.

Dieses giebt in 100 Theilen :

Kohlenstoff	84,24
Wasserstoff	12,04
Sauerstoff	3,72
	100,00.

Diese Zahlen zeigen jedoch eine vollkommene Uebereinstimmung mit den früheren Analysen anderer Chemiker.

Das Cholesterin wird also von Schwefelsäure sowohl wie von Phosphorsäure leicht zerlegt, und zwar zunächst dadurch, dafs diese Säuren Wasser aus dem Cholesterin abscheiden. Die Säuren befinden sich hierbei durchaus nicht in einem ganz besonders concentrirten Zustande; die Phosphorsäure, die bei 137° kocht, enthält nahe an 60 pC. Wasser, und die Mischung der Schwefelsäure mit Wasser, die bei einer Temperatur von 70° auf das Cholesterin schon zerlegend wirkt, enthält gegen 45 pC. Wasser. Meine Ansicht, dafs das Cholesterin das Hydrat eines Kohlenwasserstoffs sey, findet in dieser leichten Abscheidung des Wassers seine hauptsächlichste Stütze. Auffallend ist bei dieser Zerlegung, dafs so viele feste Kohlenwasserstoffe aus dem Cholesterin abgeschieden werden können, es ist mir kein Körper bekannt, der in dieser Beziehung ein nur entfernt ähnliches Verhalten zeigte. Man hat schon früher aus theoretischen Gründen geschlossen, dafs manche Kohlenwasserstoffe, z. B. Naphthalin, Verbindungen mehrerer Kohlenwasserstoffe unter sich seyn müfsten und es ist höchst wahrscheinlich, dafs in dem Cholesterin das Hydrat eines Kohlen-

wasserstoffes von sehr zusammengesetzter Natur enthalten ist, dessen leicht zerlegbares Material sogleich bei seiner Abscheidung durch die Einwirkung der Säuren eine fernere Zersetzung oder Spaltung erfährt.

In meiner ersten Abhandlung über das Cholesterin habe ich schon angeführt, dafs die beinahe gleiche procentische Zusammensetzung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe zu dem Schlufs nicht berechtigt, dieselben als isomer oder polymer zu betrachten. Ich habe dorten die Formel : C_{81} H_{66} + 3 HO für das Cholesterin aufgestellt und gezeigt, dafs durch die Zerlegung dieser Formel Kohlenwasserstoffe erhalten werden könnten, die, ohne isomer oder polymer zu seyn, dennoch eine beinahe gleiche procentische Zusammensetzung besitzen. Der Bestimmung des Atomgewichts der einzelnen Kohlenwasserstoffe, das natürlich nur über diese Frage entscheiden kann, stellen sich bedeutende Schwierigkeiten in den Weg und es ist mir für den Augenblick noch nicht gelungen, darüber einen genügenden Aufschlufs zu erlangen.

Betrachtet man das Vorkommen des Cholesterins im lebenden Organismus, dessen geringe Löslichkeit in den Flüssigkeiten des Körpers und dagegen sein oft massenhaftes unerklärbares Auftreten, so wird man durch die chemische Constitution des Cholesterins leicht darauf hingewiesen, den ursprünglichen Kohlenwasserstoff oder vielleicht dessen nähere Bestandtheile als präexistirend im Blute zu vermuthen; einfach durch die Aufnahme von Wasser würde sich Cholesterin bilden und wegen seiner Schwerlöslichkeit abscheiden müssen. Es ist nicht zu läugnen, dafs diese Hypothese, wenn man alle hierher gehörigen Erscheinungen in ihrer Gesammtheit in's Auge fafst, einige Wahrscheinlichkeit besitzt, die dadurch um so gröfser wird, als ich glaube annehmen zu dürfen, dafs in dem Blute wirklich ein Körper vorhanden ist, der mit dem Cholesterin selbst in irgend einer

directen Beziehung steht, worüber ich zu seiner Zeit das Nähere mittheilen werde.

Die Kartoffelkrankheit und ihre Beziehung zu den anorganischen Aschenbestandtheilen;

von *Fr. Griepenkerl.*

Die Cultur der Kartoffelpflanze hat für die Gegenwart eine solche Bedeutung gewonnen, dafs die Erforschung der Ursachen, welche seit mehreren Jahren das Gedeihen dieses wichtigen Culturgewächses gestört und einer verheerenden Fäule die aufserordentliche Verbreitung gegeben haben, eine der interessantesten Aufgaben des Naturforschers bildet.

Seitdem die Kartoffelknollen, in ihrer jetzigen Menge producirt, bei uns ein Nahrungsmittel aller Stände, leider fast das einzige der ärmeren Klasse geworden sind, mufste ein Mifsrathen derselben von den weitgreifendsten Folgen seyn. Die Kartoffelkrankheit hat die Armuth der grofsen Masse zu einer bedenklichen Höhe gesteigert, sie hat den Ruin des kleinen Landmannes in den letzten Jahren rasch herbeigeführt, ja ich glaube nicht zu irren, wenn ich sie als eine grofse Schwierigkeit bei der Lösung der socialen Frage des Pauperismus bezeichne und ihr einen beschleunigenden Antheil an dem Losbruch der politischen Stürme vindicire.

Es war natürlich, dafs viele denkende Männer im Interesse des Gesammtwohls einer so einflufsreichen Erscheinung ihre ganze Aufmerksamkeit schenkten und sie zum Gegenstand ernsten Nachdenkens machten. Die grofse Anzahl der darüber erschienenen Schriften liefert schon auf den ersten Blick den ebenso interessanten als lehrreichen Beweis, zu welcher Regsamkeit und

vielseitigen Betrachtung eine so tief in's Leben eingreifende Erscheinung die Geister anzuregen vermochte; allein es gebührt diesen literarischen Productionen, abgesehen von dem wissenschaftlichen Werthe, welcher mehreren derselben in besonderer Weise eigen ist, das gemeinsame hohe Verdienst, dafs sie in dem Wetteifer bedeutender Kräfte, auf den verschiedensten Wegen dasselbe Ziel zu erreichen, den sichersten Schutz gegen einseitige Schlüsse und unbegründete Ansichten gebildet haben. Ich bin überzeugt, dafs dieses vereinte kräftige Streben mit der Zeit zum Ziele führt, dafs hier die Wahrheit um so zuverlässiger und schneller gefunden wird, je mehr man sich daran gewöhnt, die krankhaften Zustände der Kartoffeln statt einer einzelnen Ursache, einem Complex von Einflüssen zuzuschreiben.

Wenn gleich das Wesen der Kartoffelkrankheit und deren Ursachen bis jetzt noch nicht allseitig erkannt ist und die Reichhaltigkeit der bereits aufgestellten Ansichten in letzter Instanz nur durch Versuche im weiten Arbeitssaal der Natur entschieden werden kann, so dürfte dennoch über den relativen Werth der Theorieen ein Urtheil gestattet seyn. Ich möchte von diesem Gesichtspuncte aus eine Theorie vorzüglich hervorheben, weil sie mir der Aufmerksamkeit werth erscheint, die ihr ausgezeichnete Männer bereits zulenkten.

Mancher sinnige Landwirth hat vermuthet, dafs die gesteigerte Verbreitung der Kartoffelfäule im Zusammenhange mit den extremen Witterungsverhältnissen der letzten Jahre stehen müsse, und diese Vermuthung eines schlichten Verstandes, sie ist durch die wissenschaftliche Forschung zu hoher Wahrscheinlichkeit geworden, nachdem man für die Art des Zusammenhangs einen Ausdruck fand. Herr Professor Liebig hat in seiner Schrift: „Untersuchungen über einige Ursachen der Säftebewegung im thierischen Organismus" nach dem Vorgange des scharfsinnigen Naturforschers Hales auf die wahrscheinliche Ursache der Aufsteigung der Säfte im vegetabilischen Organismus aufmerk-

sam gemacht und auf die innigen Beziehungen hingewiesen, welche zwischen dieser Saftbewegung in den Pflanzen und den atmosphärischen Zuständen der Feuchtigkeit und Wärme *durch die Verdunstung* stattfinden.

Die Ergebnisse der Versuche, welche Hales im vorigen Jahrhundert in dieser Richtung anstellte, machen den Antheil anschaulich, den atmosphärische Zustände an der Kartoffelfäule haben können; besonders wenn wir die Erscheinungen in Betracht ziehen, die Hales an Hopfenpflanzen bei schnell veränderten Wärme- oder Feuchtigkeitszuständen der Atmosphäre beobachtete. Die Analogie gestattet hier wichtige Schlüsse. Es ist jedoch nothwendig, dafs die sehr grofse Wahrscheinlichkeit der erwähnten Beziehungen durch directe Beobachtungen, am besten auf experimentellem Wege, zur Gewifsheit erhoben wird. Es würde ein grofser Gewinn seyn, wenn sich der Beweis liefern liefse, dafs eine Stockung der Säfteströmung, bedingt durch abnorme Verdunstung, die Hauptursache der Kartoffelfäule ist; es würde die Aussicht verschwinden, mit menschlichen Kräften dem Uebel seiner vorzüglichsten Ursache nach eine Grenze zu setzen; allein die Hoffnung wäre gesichert, dafs die Krankheit in günstigen Jahren auf ihr früheres vereinzeltes Erscheinen zurückgeführt würde.

Bis jetzt sprechen viele Erfahrungen dafür, dafs nicht den atmosphärischen Zuständen allein, dafs auch dem Boden, nach seinen physikalischen und chemischen Zuständen, in der vorliegenden Frage Rechnung getragen werden mufs. Es ist bei den schwankenden Ansichten, die von verschiedenen Seiten über den Einflufs frischer Düngung feuchten Bodens etc. auf die Krankheit der Kartoffel geäufsert sind, höchst wünschenswerth, dafs unterrichtete Landwirthe den Einflufs der Culturmethode, des Bodens, sowie der localclimatischen Verhältnisse mit vergleichender Gegenüberstellung studiren; es wird sich dann herausstellen, welcher Antheil den genannten Faktoren auf das gute

oder krankhafte Gedeihen der Kartoffel gebührt und welche Mittel zu Gebote stehen, die die Krankheit begünstigenden Momente zu beseitigen. Für die rege Wirksamkeit gebildeter Oeconomen ist hier ein grofses, früchteversprechendes Gebiet.

Ich hatte es mir zur Aufgabe gesetzt, die Beziehungen der anorganischen Bestandtheile in den kranken und in den gesunden Kartoffelknollen kennen zu lernen und stellte zu diesem Zwecke im Laboratorium zu Giefsen eine Untersuchung der Aschen gesunder und kranker Kartoffeln, die von derselben Art und demselben Standort waren, an. Es dürfte für Viele ein Interesse haben, in den beigefügten Analysen das Resultat der Untersuchung zu erfahren; weshalb ich dieselben veröffentliche.

Die Kartoffelknollen wurden im Monat Juni in Arbeit genommen, sorgfältig getrennt in dünnen Scheiben getrocknet und in einer Muffel bei mäfsiger Glühhitze und geringem Luftzug in dünnen Porzellanschalen verbrannt. Bei einiger Aufmerksamkeit gelingt es mit einer derartigen Einrichtung vortrefflich, die Temperatur gleichmäfsig und eine vorzügliche Asche zu erhalten.

Chlor- und Kohlensäure wurden in abgesonderten Portionen der Asche bestimmt. Zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile wurden circa 6—8 Grm. mit Salzsäure und Wasser im Kolben gelöst, in einer Platinschale auf einem kupfernen Wasserbad zur Trennung der Kieselsäure eingedampft, schwach im Sandbad erhitzt, in etwas Salzsäure gelöst und aus der von Kieselerde, Kohle etc. getrennten Flüssigkeit in drei verschiedenen Portionen die übrigen Bestandtheile bestimmt. Ich übergehe die Angabe der Verfahrungsarten zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile und füge nur in Bezug auf die Phosphorsäurebestimmung bei, dafs ich sie mit Eisenchlorid und essigsaurem Natron kochend fällte und in der Form von phosphorsaurer Magnesia wog, nachdem die Fällung des Eisenoxyds aus der Lösung des Niederschlags in Salzsäure durch Weinsäure verhindert worden war.

Nach den Resultaten der Analyse erlaube ich mir den Schluſs, daſs, wenn die krankhaften Zustände der Kartoffelpflanze auf die Aneignung anorganischer Bestandtheile in den Knollen irgend einen Einfluſs hatten, dieser sich am auffallendsten in dem *geringen Gehalte kranker* Kartoffelknollen an *Magnesia* und *Kalk* zeigt. In diesem Falle würde der Ausfall an den beiden alkalischen Erden als eine Folge der krankhaften Zustände betrachtet werden. Es läſst sich jedoch auch denken, daſs die verwendeten Knollen auf einem an Bittererde und Kalksalzen verhältnifsmäſsig armen Boden gewachsen wären, und dann wäre es die Frage, ob dieser mangelhafte chemische Zustand des *Bodens* nicht einen Antheil an der Krankheit der Knollen hätte. Ich werde mich bemühen, im nächsten Frühjahr diese Frage durch Versuche zu entscheiden und demnächst meine Erfahrungen mittheilen.

Zur Bestimmung des Wassergehalts und der Aschenmenge wählte ich von den kranken Kartoffelknollen solche aus, die mit den gesunden Knollen von möglichst gleicher Gröfse und erst im Beginne der Fäule standen.

Der Wassergehalt betrug bei gesunden gegen 78,92 pC., bei kranken Knollen gegen 79,65 pC. Die Aschenmengen schwanken bei gesunden und kranken Kartoffeln, auf die bei 100° getrocknete Substanz berechnet, zwischen 4,86 u. 6,0 pC.

Aschenanalysen.

I. Gesunde Kartoffelknollen.

	A. Directes Ergebnifs der Analyse :	B. Auf 100 berechnetes Resultat nach Abzug der CO_2, der Kohle und des Sandes :
PO_5	14,81	16,83
SO_3	4,14	4,71
$Si\ O_3$	3,20	3,64
Cl K	10,91	12,40
Cl Na	Spuren	Spuren

	A. Directes Ergebnifs der Analyse :	B. Auf 100 berechnetes Resultat nach Abzug der CO_2, der Kohle und des Sandes :
$Fe_2\ O_3$	0,44	0,50
MgO	3,67	4,17
CaO	2,06	2,34
KO	48,75	55,41
$Mn_2\ O_3$ MnO	Spuren	Spuren
CO_2	10,58	„
Kohle, Sand etc.	1,62	„
	100,18	100,000.

II. Kranke Kartoffelknollen.

	A. Ergebnifs der Analyse :	B. Nach Abzug der CO_2, des Sandes, der Kohle etc. auf 100 berechnetes Resultat :
PO_5	14,73	16,71
SO_3	5,20	5,89
$Si\ O_3$	4,16	4,72
Cl K	9,96	11,30
Cl Na	Spuren	Spuren
$Fe_2\ O_3$ / $Al_2\ O_3$	0,92	1,05
MgO	2,64	2,99
CaO	1,33	1,51
KO	49,2	55,82
$Mn_2\ O_3$ MnO	Spuren	Spuren
CO_2	9,86	„
Kohle, Sand etc.	1,24	„
	99,24	100,00.

Aschenanalyse der Stängel und Blätter von Schnittsalat;

von *Demselben.*

Die bei 100° getrocknete Substanz enthielt 23,85 pC. Asche.

	Ergebnifs der directen Aschenanalyse:	Nach Abzug der CO_2, der Kohle und des Sandes auf 100 berechnet:
PO_5	7,32	9,387
SO_3	3,00	3,849
$Si\,O_3$	9,25	11,865
Cl Na	11,76	15,088
$Fe_2\,O_3$	2,20	2,82
MgO	4,43	5,683
CaO	8,13	10,431
KO	17,44	22,372
NaO	14,42	18,505
Mn	Spuren	Spuren
CO_2	14,66	„
Kohle, Sand	6,67	„
	99,28	100,00.

Aschenanalyse der Runkelrübe (Beta cicla altissima);

von *Demselben.*

1) Wassergehalt zwischen 87 und 88 pC.

2) Aschengehalt der bei 100° getrockneten Substanz zwischen 7,8 und 8,4 pC.

3) Zusammensetzung der Asche.

	a. Directes Ergebnifs:	b. Nach Abzug von Sand, Kohle, Kohlensäure auf 100 berechnet:
Kali	38,79	51,10
Kalk	1,86	2,45
Magnesia	2,23	2,94
Eisenoxyd	0,27	0,35
Chlornatrium	12,94	17,04
Chlorkalium	9,75	12,85
Schwefelsäure	1,75	2,30
Phosphorsäure	8,17	10,77
Kieselsäure	0,15	0,19
Kohlensäure	17,46	100,00.
Kohle, Sand	6,73	
	100,10.	

Ueber den Atakamit;

von *G. L. Ulex.*

Unter den Kupfererzen, die jetzt direct von Valparaiso hier, in Hamburg, importirt und verschmolzen werden, findet sich, wenn auch in untergeordneter Menge, der Atakamit.

Sein Vorkommen ist verschieden; bald finden sich ansehnliche Krystalldrusen in einem lockern, erdigen, thonreichen Quarz, mit ihren dunkelgrünen glänzenden Flächen wunderhübsche Gruppen auf dem reinweifsen Grunde bildend; bald überzieht er als eine dünne Krystallrinde einen Kupferglanz, der sich bei gänzlichem Mangel an krystallinischer Structur durch seinen muscheligen Bruch, seine geringe Härte und seine in's Braune ziehende bleigraue Farbe auszeichnet; bald liegen die bis 2 Linien langen Prismen in einem erdigen Rotheisenstein. Derbe Massen sind selten.

Der Atakamit löst sich nicht nur leicht in Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure, in ersterer unter Chlor, in letzterer unter Chlorwasserstoff-Entwickelung, sondern auch vollständig in Ammoniak, zu einer klaren dunkelblauen Flüssigkeit. Kalilauge scheidet blaugrünes Kupferoxydhydrat ab, das beim Kochen schwarz wird.

Durch Wasserstoff kann man den Atakamit, in einem Kugelröhrchen erhitzt, nicht vollständig zerlegen; es scheidet sich metallisches Kupfer ab, während Chlorverbindungen des Kupfers entweichen. Letztere färben die angezündete Flamme des Wasserstoffgases bei mäfsiger Hitze grün, nähert sie sich jedoch der Rothgluth oder erreicht sie dieselbe, so brennt die Flamme blau. Gleiches gilt von der Löthrohrflamme.

Die geringe Uebereinstimmung, welche die bisherigen Analysen des Atakamits zeigen, lassen eine neue Untersuchung desselben nicht überflüssig erscheinen.

Die qualitative Prüfung liefs, aufser etwas zufälliger Kieselerde, nur Kupferoxyd, Chlor und Wasser auffinden.

1 Grm. A. hinterliefs, mit Salpetersäure behandelt, 0,011 Kieselerde. Mit Kalilauge gefällt: 0,746 und 0,744 Kupferoxyd.

1 Grm. mit Soda geglüht und mit Salpetersäure übersättigt: 0,640 und 0,647 Chlorsilber; ersteres 0,16 Cl, 0,1449 Cu und 0,181 CuO; letzteres 0,162 Cl, 0,146 Cu und 0,1827 CuO entsprechend.

Der Verlust ergiebt den Wassergehalt. Ein annäherndes Resultat wurde auch auf folgende Weise erhalten: 1 Grm. A. und 5 Grm. doppelt-kohlensaures Natron wogen nach dem Zusammenschmelzen: 3,995. — 5 Grm. doppelt-kohlens. Natron an und für sich geschmolzen dagegen: 3,228; also Gewichtsdifferenz an Wasser und Kohlensäure: 0,232. Zieht man hiervon die dem Chlorgehalt des A. entsprechende Menge Kohlensäure mit 0,102 ab (denn: $Cu\,Cl + 3\,(CuO + HO) + NaO\,CO_2 = Na\,Cl + 4\,CuO + 3\,HO + CO_2$), so bleiben 0,130 Wasser

übrig. Dieſs ist etwas zu viel; bringt man aber noch die Kohlensäure, die durch die Kieselerde, mit welcher der A. verunreinigt war, ausgetrieben würde, in Abzug, so kommt das Gewicht mit den unten angegebenen 0,1245 Wasser ganz nahe überein.

Im Mittel ergibt demnach die Analyse :

				berechnet
Kupferoxyd	0,5623	3 Aeq.	Kupferoxyd	0,5535
Kupfer	0,1456	1 „	Kupfer	0,1476
Chlor	0,1612	1 „	Chlor	0,1637
Wasser	0,1199	3 „	Wasser	0,1245
Kieselerde	0,0110			0,9893.
	1,0000.			

Die nach den Analysen von Klaproth, Proust und J. Davy abgeleitete Formel :

$$Cu\,Cl + 3\,(CuO + HO)$$

wird hiernach bestätigt.

Es ist keinem Zweifel unterworfen, dafs der Atakamit ein secundäres Verwandlungsproduct ist, entstanden aus anderen Kupfererzen unter dem Einflufs von Luft und von Meerwasser. Nach Haidinger's Beobachtung findet man ihn sogar, sowohl amorph als krystallinisch, zuweilen als sogenannten Aerugo nobilis auf antiken Geräthschaften von Kupfer oder Kupfer-Legirungen, die der langen Einwirkung des Meerwassers ausgesetzt waren.

Trennung von Antimon und Arsenik;

von *C. Ullgren.*

Hat man Antimon und Arsenik in einer salzsauren Auflösung, so oxydirt man das Arsenik durch Chlor oder ein

unterchlorigsaures Alkali zu Arseniksäure, mischt zu der Lösung Weinsäure in grofsem Ueberschufs, darauf ein lösliches Talkerdesalz und übersättigt zuletzt mit Ammoniak. Es schlägt sich dann basisch-arseniksaure Ammoniak-Talkerde nieder, während vom Antimon nichts gefällt wird. Der Niederschlag wird mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen. Beide Körper sind nun getrennt und können nach den gewöhnlichen Verfahrungsweisen leicht für sich der Menge nach bestimmt werden. Um indessen das Arsenik quantitativ zu bestimmen, ohne den Talkerde-Niederschlag mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff, nach vorhergehender Reduction mit schwefliger Säure, zu behandeln, löst man das Talkerdesalz in Salpetersäure, verdunstet die Auflösung im Platintiegel zur Trockne, wägt eine gewisse Menge gebrannter Talkerde hinzu, rührt das Ganze mit wenig Wasser zu einem dicken Brei an, verdunstet diesen zur Trockne und erhitzt zum Glühen. Auf diese Weise wird das Ammoniak durch der Talkerde ausgetrieben, ohne dafs dabei eine Reduction von Arsenik stattfinden kann, wie es leicht geschehen könnte, wollte man die Lösung in Salpetersäure abdampfen und den Rückstand, zur Zerstörung des salpetersauren Ammoniaks, für sich erhitzen. — Nach Abzug der hinzugesetzten Talkerde wird die Arseniksäure aus dem Rückstand berechnet, welcher $\dot{Mg}^2 \ddot{\ddot{A}}s$ enthält.

100 Theile von diesem Salz entsprechen 73,593 Theilen Arseniksäure oder 48,018 Arsenik.

Bemerkungen zu dem gerichtlich-chemischen Verfahren bei Arsenik-Vergiftungen.

Um das Arsenik auszuziehen und in eine filtrirbare Flüssigkeit zu bekommen, zerstört oder verändert man, wie es

bekannt ist, die organische Masse, je nach ihrer Natur, durch langes Einleiten von gewaschenem Chlorgas, entwickelt mit destillirter und geprüfter Schwefelsäure, oder durch Auflösen in concentrirter Kalilauge, Sättigen mit Salzsäure und nachheriges Einleiten von Chlorgas, oder durch Auflösen in geprüfter Salpetersäure oder endlich durch Auflösen in Salzsäure mit Zusatz von chlorsaurem Kali. Die Salzsäure mufs ebenfalls vermittelst destillirter, arsenikfreier Schwefelsäure bereitet worden seyn, da sie bei Anwendung von roher Schwefelsäure, wie es häufig genug bei der aus chemischen Fabriken kommenden der Fall ist, fast immer arsenikhaltig wird. Auch das chlorsaure Kali mufs man geprüft haben, schon darum, weil es jetzt häufig bleihaltig im Handel vorkommt. — Die Anwendung von Chlorgas, entweder unmittelbar, oder nach vorhergehender Auflösung der Organmasse in der kleinsten nöthigen Menge Kalilauge, möchte wohl in den meisten Fällen den Vorzug verdienen.

Nachdem man durch längere gelinde Digestion den Ueberschufs des Chlors aus der damit vollständig gesättigten Masse entfernt hat, wird die Flüssigkeit abfiltrirt, durch einen Tage lang hineingeleiteten Strom mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas gesättigt und damit verschlossen wenigstens 24 Stunden lang stehen gelassen.

Zur Reduction der Arseniksäure zu arseniger Säure, also zur rascheren Fällung des Arseniks durch das Schwefelwasserstoffgas, kann man allerdings vorher die Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade mit schwefliger Säure sättigen oder vermischen, damit eine Zeit lang digeriren und die schweflige Säure dann durch Kochen austreiben. Indessen viel Zeit gewinnt man dadurch nicht, da die schweflige Säure nicht augenblicklich, sondern nur allmälig wirkt. Zweckmäfsiger ist es vielleicht, die von Chlor befreite Flüssigkeit bis zu etwa 70° zu erhitzen und bei dieser Temperatur mit Schwefelwasserstoffgas zu sättigen, weil in dieser die Arseniksäure so rasch in Schwefelarsenik

verwandelt und gefällt wird, wie die arsenige Säure bei gewöhnlicher Temperatur.

Man läfst den so gebildeten Niederschlag sich absetzen, läfst durch gelinde Digestion in einem offenen Gefäfse das überschüssige Gas abdunsten, decantirt die Flüssigkeit, filtrirt auf einem kleinen Filtrum von schwedischem, jedenfalls zinkfreiem Papier den Niederschlag ab und wäscht ihn vollständig aus. Die abgegossene und abgelaufene Flüssigkeit sättigt man zur Sicherheit noch einmal mit Schwefelwasserstoffgas.

Dieser Niederschlag enthält, aufser dem Schwefelarsenik, stets noch mit gefällte, schwefelhaltige organische Materie, die durch Salpetersäure allein nicht zerstört werden kann, die aber nothwendig zerstört werden mufs, weil sie bei der nachherigen Anwendung des sonst so bequemen und sicheren Marsch'schen Apparats hinderlich wirken und Irrungen veranlassen könnte.

Diese Zerstörung der organischen Materie erreicht man ganz leicht und sicher auf folgende Weise: das Filtrum mit dem Niederschlag wird in einen hinreichend geräumigen Tiegel von echtem Porzellan gelegt, darin mit concentrirter Salpetersäure übergossen und so lange damit digerirt, bis Alles zu einer homogenen Masse zergangen und aufgelöst ist. Die darin enthaltene freie Salpetersäure wird dann durch allmäligen Zusatz von reinem kohlensaurem Natron gesättigt und die Masse vorsichtig zur Trockne verdunstet. Alles kommt nun darauf an, dafs sie den erforderlichen Ueberschufs an salpetersaurem Natron enthalte, was durch die anfängliche Anwendung einer hinreichenden Menge von Salpetersäure leicht zu erreichen ist. Der Tiegel wird nun über der grofsen Spirituslampe allmälig weiter erhitzt bis zum Schmelzen des salpetersauren Natrons. Zuerst bräunt und schwärzt sich die Masse und dann wird sie, ohne Verpuffung und Feuererscheinung, ganz ruhig vollkommen farblos und schmilzt zu einem klaren, farblosen Liquidum. Alle orga-

nische Materie ist nun vollständig zerstört, alles Arsenik in arseniksaures Natron verwandelt.

Auf die erkaltete und erstarrte Salzmasse im Tiegel wird nun allmälig concentrirte reine Schwefelsäure getropft und damit zuletzt so lange gelinde erwärmt, bis nach Hinzufügung von überschüssiger Säure alle Salpetersäure und salpetrige Säure *vollständig* ausgetrieben sind und die Masse in saures schwefelsaures Natron verwandelt ist. Hätte man zur ursprünglichen Oxydation des Schwefelwasserstoffniederschlags salzsäurehaltige Salpetersäure angewendet, so könnte sich jetzt flüchtiges Chlorarsenik bilden uud dadurch ein Verlust an Arsenik entstehen. Man mufs sich also auch in dieser Hinsicht von der Reinheit der Salpetersäure und des kohlensauren Natrons überzeugt haben.

Die saure Salzmasse wird nun in dem Tiegel selbst in der kleinsten erforderlichen Menge heifsen Wassers aufgelöst und diese Auflösung dann allmälig auf die bekannte Weise durch die Trichterröhre in den bereits luftfrei gewordenen, mit Wasserstoffgas gefüllten Marsch'schen Apparat gegossen.

Es ist hervorzuheben, dafs für die sichere und rasche Bildung von Arsenikwasserstoffgas die arsenikhaltige Flüssigkeit keine Salpetersäure enthalten darf, dafs also diese bei der Behandlung mit Schwefelsäure vollständig aus der Salzmasse ausgetrieben seyn mufs.

Zur Sättigung der mit Salpetersäure oxydirten Masse kann man natürlicherweise eben so gut kohlensaures Kali anwenden; allein es wurde absichtlich Natron angegeben für den Fall man in der vergifteten Masse Antimon suchen wollte. Diefs würde dann in der geschmolzenen Masse als antimonsaures Natron enthalten seyn. Sie müfste dann, vor der Behandlung mit Schwefelsäure, in Wasser aufgelöst werden, wobei das antimonsaure Natron unlöslich zurückbleiben würde und abfiltrirt werden könnte (vgl. d. Annal. Bd. LXVI, S. 236).

Hätte die vergiftete Masse Kupfer enthalten, so würde dieses sich bei dem oxydirenden Schmelzen des salpetersauren Salzes sichtbar als schwarzes Oxyd in der schmelzenden Masse abscheiden und seine Gegenwart sich dadurch verrathen.

Ob ein an der glühenden Stelle in dem Glasrohr vermittelst des Marsch'schen Apparats gebildeter Spiegel aus Arsenik oder aus Antimon bestehe, ist, abgesehen von der Verschiedenheit in Glanz und Ansehen und den anderen bekannten Unterscheidungsmitteln, schon dadurch ganz leicht zu entscheiden, dafs ein Spiegel von Antimon, wenn er von Neuem in dem Wasserstoffgasstrom erhitzt wird, sich sehr viel schwerer verflüchtigt als Arsenik, dafs er dabei dem ausströmenden Gas nicht den geringsten Knoblauchgeruch ertheilt und dafs er vor der Verflüchtigung schmilzt. Betrachtet man ihn, nachdem man die Stelle mit der Spirituslampe bis zum Glühen der Röhre erhitzt hat, mit der Lupe, so erkennt man sehr deutlich, dafs er an dem Rande geschmolzen ist und zum Theil wohl unterscheidbare glänzende Antimonkugeln gebildet hat, — eine Eigenthümlichkeit, die sich bei dem Arsenik, weil es nicht schmelzbar ist, durchaus nicht zeigt.

Mit gröfster Sicherheit Arsenik in einer organischen Masse zu finden, die dasselbe, wenn auch nur in unwägbarer Spur, wirklich enthält, ist jetzt eine leichte Sache; das Schwierige, Aengstliche und Gefährliche bei solchen unangenehmen Aufträgen besteht darin, Arsenik nicht durch die Anwendung unreiner Reagentien und Geräthschaften in die Untersuchung hineinzubringen, also Arsenik nicht da zu finden, wo es wirklich ursprünglich nicht da war. *W.*

Buttersäure in den Früchten des Seifenbaums (Sapindus saponaria); nebst einigen Bemerkungen über die flüchtigen Säuren der Tamarinden;

von Dr. *Gorup-Besanez.*

Bereits vor längerer Zeit wurde ich von Dr. Theod. Martius zu einer näheren Untersuchung der Früchte von Sapindus saponaria L., eines 20—30′ hohen Baumes Westindiens und Südamerikas, aufgefordert. Die Samen dieser Früchte werden zerquetscht und in Wasser eingeweicht in Indien statt der Seife zum Waschen der Zeuge gebraucht.

Die mir übergebenen Früchte, dem Anscheine nach schon ziemlich alt, besafsen die Gröfse kleinerer Kirschen, waren runzlich, zusammengeschrumpft, schwarzbraun, fächerig-fleischig und umschlossen einen ungefähr Rehposten grofsen, glänzend schwarzen Samen mit weifsem, mandelartig schmeckendem Samenkern. Brachte ich das Fleisch der Früchte mit feuchtem Lakmuspapier in Berührung, so wurde letzteres stark geröthet. Ihr Geschmak war deutlich sauer, mit herbem Nachgeschmack. Ihr Geruch aber, namentlich nachdem sie zerstofsen waren, erinnerte ganz auffallend an jenen des Johannisbrods und von allen Personen, die ich in dieser Beziehung auf die Probe stellte, wurde er ohne Zögern einstimmig damit verglichen.

Redtenbacher hat bekanntlich im Johannisbrod (Siliqua dulcis L.) Buttersäure nachgewiesen*) und durch die angeführten Analogien wurde ich veranlafst, ungefähr 2 Civilpfund der oben beschriebenen Früchte mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure der Destillation zu unterwerfen. Das entschieden saure, opalisirende, mit öligen Tröpfchen bedeckte und

*) Diese Annal. Bd. LVII, S. 177.

ekelhaft riechende Destillat wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt, abgedampft und der syrupdicke Rückstand in einer Retorte mit Schwefelsäure zerlegt. Es ging eine ölartige, wasserhelle Säure über, welche den reinsten Geruch der Buttersäure und alle Eigenschaften derselben besafs. Bei der Darstellung des Silbersalzes schwärzte sich der Silberniederschlag während des Aufkochens, wie diefs auch Redtenbacher (l. c.) beim Johannisbrod fand, allein auch das Filtrat und das darin nach dem Erkalten herausfallende Silbersalz wurde theilweise reducirt und es scheint sonach hier eine bedeutendere Menge Ameisensäure vorhanden gewesen zu seyn. Ich war genöthigt, umzukrystallisiren und dadurch schmolz die Menge des Materials ungemein zusammen, so dafs ich auf eine vollständige Analyse verzichten und mich mit zwei Silberbestimmungen begnügen mufste.

0,091 Grm. dieses Silbersalzes gaben 0,050 Grm. Silber = 59,1 pC. Silberoxyd. 0,009 Grm. einer andern Krystallisation gaben 0,005 Grm. Silber = 59,7 pC. Silberoxyd.

Ob die Buttersäure sich hier erst durch eine Art Gährung bildete, oder ob sie schon in den frischen Früchten enthalten ist, liefs sich natürlich nicht entscheiden; abgesehen jedoch von den Beobachtungen von Wurtz, Marchand, Zeise und Böhme *) erhält ersteres durch das sogleich Mitzutheilende gröfsere Wahrscheinlichkeit.

Die Früchte von Tamarindus indica besitzen bekanntlich einen ganz angenehm säuerlichen Geschmack und röthen stark Lackmuspapier. Nach der Angabe von Vauquelin **) enthalten sie Aepfelsäure, Citronensäure und viel Weinsäure, somit keine flüchtigen Säuren. Demungeachtet und namentlich darauf fufsend,

*) Journ. f. practische Chem. Bd. XLI, S. 278.

**) Berzelius Lehrb. Bd. VII, S. 895.

dafs Tamarindus indica und Siliqua dulcis derselben Pflanzenfamilie angehören, ja im System unmittelbar neben einander stehen, unterwarf ich ein Civilpfund der gestofsenen und zerquetschten Früchte der oben angegebenen Behandlung. Das Uebergehende blieb lange Zeit stark sauer und verhielt sich überhaupt ganz gleich wie bei den Früchten von Sapindus s. Ich band wieder an Natron, zerlegte durch Schwefelsäure und bekam ein Destillat, welches einen ganz eigenthümlichen Geruch besafs, der an Butter- und Essigsäure zugleich erinnerte.

Bei der Darstellung des Silbersalzes wurde eine noch beträchtlichere Reduction des Silbers beobachtet und es entwickelte sich dabei ganz unverkennbar der Geruch der Ameisensäure. Zwei mit dem Silbersalz angestellte Silberbestimmungen ergaben im Mittel einen Silberoxydgehalt von 69,81 pC., doch war das Aussehen dieser Salze keineswegs jenes des essigsauren Silberoxyds, sondern erinnerte vielmehr an jenes des buttersauren Silberoxyds.

Wahrscheinlich hatte sich hier aus der Weinsäure Essigsäure und Ameisensäure und zugleich aber eine so geringe Menge Buttersäure gebildet, dafs sie nur durch den Geruch erkannt werden konnte. Es wäre jedenfalls von Interesse, zu ermitteln, ob in älteren abgelegenen Sorten von Tamarinden Buttersäure mit Bestimmtheit nachzuweisen wäre und ich kann nicht umhin zu bemerken, dafs auch in den Früchten von Sapindus Weinsäure zugegen ist. Da Nöllner *) die Butteressigsäure aus *Weinstein* sich bilden sah, ferner bekanntlich eine Lösung von krystallisirter Weinsäure oder Citronensäure nach einiger Zeit eine beträchtliche Menge von Essigsäure enthält, da endlich sowohl Ameisensäure als Buttersäure aus der Weinsäure unter dem Einflufs oxydirender Agentien und

*) Diese Annalen Bd. XXXVIII, S. 299.

Fermente sich bilden können, so hat die Annahme nichts Unwahrscheinliches, dafs in den obigen Fällen die Weinsäure es ist, welche durch Sauerstoffaufnahme theilweise in Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure zerfiel, so jedoch, dafs in verschiedenen Perioden dieser Zersetzung verschiedene Producte vorwiegend erscheinen. Eine nähere Untersuchung dieses Gegenstandes behalte ich mir vor.

Ausgegeben den 7. April 1849.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des	und	des
Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.		*Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.*
Band LXX.		Band CII.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1849.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LXX.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1849.

Inhaltsanzeige des LXX. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Ueber das Styracin; von Fr. Toel	1
Ueber die Constitution des Styracins; von A. Strecker	10
Chemische Untersuchungen über den erweichten Kinderschädel; von J. Schlofsberger in Tübingen	14
Producte der trocknen Destillation thierischer Materien; von Th. Anderson	32
Ueber die Einwirkung des Phosphorchlorids auf einige organische Substanzen; von Cahours	39
Ueber eine natürliche borsaure Verbindung; von G. L. Ulex	49
Notiz über ein chromsaures Kupferoxyd-Kali; von A. Knop d. j.	52
Ueber die Bestimmung des Stärkemehls auf nassem Wege; von H. Schwarz	54
Aventurinähnliche Porzellanglasur; von A. Wächter	57
Ueber das Piperin; von Theodor Werthheim	58
Ueber die Zusammensetzung und die Zersetzungsproducte des Coniins; von Dr. J. Blyth	73
Die anorganischen Bestandtheile des Fleisches, nebst einigen Bemerkungen über die Aschenanalysen von Thiersubstanzen; von Dr. Franz Keller	91
Notiz über die Umwandlung der Aepfelsäure in Bernsteinsäure; von Dessaignes	102
Ueber die Darstellung der Bernsteinsäure aus äpfelsaurem Kalk; von Just. Liebig	104

Seite

Ueber die Oxydation der flüchtigen Destillationsproducte der Fette; von Dr. F. C. Schneider 107

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Fettsäure; von Ad. Schlieper 121

Zweites Heft.

Beiträge zur Kenntnifs der flüchtigen organischen Basen; von A. W. Hofmann 129

Beobachtungen über die Galle verschiedener Thiere; von Adolph Strecker 149

Ueber die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Vegetabilien, als die Quellen von künstlichen Alkaloïden; von Dr. John Stenhouse 198

Ueber die näheren Bestandtheile einiger Flechten; von Demselben 218

Allantoïn im Kälberharn; von F. Wöhler 229

Ueber die Verbindungen des Platins mit Nicotin; von Raewsky . 232

Ueber das Aequivalent des Fluors; von P. Louyet 234

Ueber die Zusammensetzung des Stearins; von G. Arzbächer . . 239

Ueber die Destillationsproducte der Milchsäure und des milchsauren Kupferoxyds; von Engelhardt 241

Untersuchung einiger Weinsorten der Bergstrafse, zur Vergleichung ihres Werthes 250

Notiz über die Einwirkung von Chlor auf Anilsäure; von Dr. John Stenhouse 253

Notiz über die Nichtexistenz des Crotonins; von Fr. Weppen . . 254

Californisches Gold 255

Nickel- und Kobalttrennung 256

Drittes Heft.

Untersuchung einiger chlorhaltigen Zersetzungsproducte der Benzoësäure; von Eduard Saint-Evre 257

Ueber die Einwirkung von Baryt auf Salicyläther; von G. Baly . 269

Ueber die Salze der selenigen Säure; von Dr. Sheridan Muspratt 274

Seite

Verbindungen des Camphors 276

Ueber die Bestimmung der Magnesia durch Phosphorsäure und die der Phosphorsäure durch Magnesia 278

Beiträge zur Atomentheorie; von Paul Einbrodt 281

Zusammensetzung einiger Quellenproducte von Island; von C. Bickell 290

Analyse der Aschen von Weifskraut und von weifsen Rüben; von K. Stammer 294

Notiz über Stickstoffbleioxyd; von Demselben 296

Ueber schwefligsaures Phosphorchlorid; von P. Kremers 297

Ueber die einfachen Platincyanverbindungen; von Bernard Quadrat 300

Beobachtungen über das Gefrieren des Weins und der Mischungen von Alkohol und Wasser; von Boussingault 308

Ueber die Oxydation organischer Verbindungen; von Justus Liebig 311

Aschenanalyse der Kohlknospen (Rosenkohl) und der Spargeln; von C. Schlienkamp 319

Ueber das Aequivalent des Kupfers und einige Salze desselben; von J. Persoz 321

Notiz über ein Oxydationsproduct des Brucins; v. Dr. med. M. Baumert 337

Bestimmung des Fettgehalts eines in Fett übergegangenen Muskels; von G. Liebig 343

Ueber Kupfer-Amalgam; von Prof. Dr. Max Pettenkofer . . . 344

Ueber die Veränderungen der Weinsäure und Traubensäure durch den Einflufs der Wärme; von Laurent und Gerhardt . . 348

Ueber die Löslichkeit der Schiefsbaumwolle in Aether; von H. Vohl 360

Ueber die Gährung des äpfelsauren Kalks; von Justus Liebig . 363

Bemerkung über die von Du Bois Reymond entdeckte electromotorische Kraft der Muskeln; von Buff 366

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXX. Bandes erstes Heft.

Ueber das Styracin;

von *Fr. Toel.*

Der flüssige Storax, aus der Rinde von Styrax officinalis gewonnen, enthält bekanntlich einen neutralen, krystallisirbaren Körper, das Styracin, welcher zuerst von Bonastre *) beobachtet und beschrieben, nachher von E. Simon **) näher untersucht und von Marchand analysirt worden ist. Die Entstehung der Zimmtsäure aus diesem Körper durch die Einwirkung von Alkali, seine Beziehung zu dieser Säure, seine eigentliche Natur waren bis jetzt nicht aufgeklärt. — Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Wöhler habe ich unter dessen Leitung eine Untersuchung darüber vorgenommen, deren Resultate ich in dem Folgenden mittheilen will. Als Hauptergebnifs ist daraus hervorgegangen, dafs das Styracin ein den natürlichen Fetten ganz analog constituirter Körper, dafs es nämlich eine gepaarte Zimmtsäureverbindung ist.

Das von mir angewandte Styracin verdanke ich zum Theil Herrn E. Simon, theils habe ich es nach dessen Verfahrungsweise aus Storax selbst bereitet mit folgender Abänderung : der Storax wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Natron de-

*) Trommsdorff's N. J. XV, 2. 77. und XXIV, 2. 236.

**) Diese Annalen XXXI, 265.

stillirt und dadurch Zimmtsäure und Styrol als Nebenproducte erhalten. Die vom zimmtsauren Natron befreite, ausgewaschene und getrocknete Harzmasse wurde nicht in heifsem Alkohol aufgelöst, sondern nur wiederholt mit kaltem macerirt, wodurch der gröfste Theil des färbenden harzähnlichen Körpers ausgezogen wurde, das meiste Styracin aber nur noch wenig gefärbt zurückblieb. Durch wiederholtes Auflösen in einem Gemische von Alkohol und Aether und Umkrystallisiren wurde es vollkommen farblos und rein erhalten.

Ich erhielt es in langen, büschelförmig gruppirten Prismen. Es war vollkommen geruch- und geschmacklos, in Wasser so gut wie unlöslich, in kaltem Alkohol nur wenig löslich, in Aether leicht löslich. Seinen Schmelzpunct fand ich bei 44°. Es bleibt dann auch nach dem Erkalten lange amorph und erstarrt erst später zu concentrisch gruppirten Krystallwarzen. Berührt man es jedoch mit einem spitzen Körper, so tritt augenblicklich von diesem Puncte aus die Krystallisation ein. Bei stärkerem Erhitzen kriecht es an den Wänden des Gefäfses empor, ohne sich zu verflüchtigen.

Die Elementar-Analysen, im Platinschiff, zuletzt mit Anwendung von Sauerstoffgas gemacht, gaben folgende Resultate:

I. 0,250 Grm. Styracin gaben 0,756 $\dot{C}$ und 0,139 $\dot{H}$
II. 0,287 „ „ „ 0,868 $\dot{C}$ „ 0,168 $\dot{H}$
III. 0,272 „ „ „ 0,823 $\dot{C}$ „ 0,156 $\dot{H}$
IV. 0,342 „ „ „ 1,029 $\dot{C}$ „ 0,190 $\dot{H}$.

	berechnet nach $C^{30} H^{14} O^3$	gefunden I.	II.	III.	IV.
C^{30}	82,60	82,56	82,57	82,61	82,15
H^{14}	6,40	6,12	6,49	6,36	6,16
O^3	11,00	11,32	10,94	11,03	11,69.

Die obige, aus den gefundenen Zahlen berechnete Formel mufs, wie aus den Zersetzungsproducten durch Kali hervorgeht, wahrscheinlich verdoppelt werden. Ich nehme also an, dafs

die wahre Zusammensetzung des Styracins durch: C^{60} H^{36} O^{6} ausgedrückt wird *).

Zersetzung durch Kali. Die von Simon beobachtete Thatsache, dafs das Styracin durch die Einwirkung von kaustischem Natron in Zimmtsäure und einen flüchtigen ölförmigen Körper zerlegt wird, versprach vor Allem Aufschlufs über die eigentliche Constitution des Styracins geben zu können. Die nähere Untersuchung dieses Verhaltens mufste ich mir daher zur Hauptaufgabe stellen.

Bei wiederholten Versuchen habe ich Simon's Angabe in so weit bestätigt gefunden, dafs aus dem Styracin hierbei Zimmtsäure gebildet wird. Aber das von ihm unter dem Namen Styracon beschriebene andere flüssige Product habe ich nicht erhalten, sondern statt dessen einen flüchtigen, schön krystallisirenden Körper, für den ich den Namen *Styron* vorschlage. Die Verschiedenheit in unsern Resultaten hat ohne Zweifel darin ihren Grund, dafs Simon zu dieser Zersetzung kein reines, sondern wahrscheinlich rohes Styracin angewandt hat, meine Versuche aber mit vollkommen reiner Substanz ausgeführt wurden.

Wird Styracin mit einem Ueberschufs einer starken Kalilauge destillirt, so bildet es anfangs eine geschmolzene Schicht auf derselben; erst beim Eintritt einer höheren Temperatur beginnt eine Einwirkung, die von einem starken Schäumen begleitet ist. Zugleich destillirt ein milchiges Wasser über. In dem Maafse, wie die Kalilauge concentrirter wird, beginnt eine Abscheidung von krystallinischem zimmtsaurem Kali, wodurch das Kochen stofsend und eine wiederholte Zumischung von Wasser

*) Mit jenen Zahlen stimmen die von Prof. Marchand gefundenen nicht überein. Er selbst legt aber, wie er mir privatim mitgetheilt hat, keinen Werth auf die seinigen, da er zu seinen Analysen ein nicht sicher gereinigtes Styracin angewandt habe. *W.*

nöthig wird. Die Kalilauge bleibt allerdings nicht farblos, sondern wird bräunlich gelb, was ohne Zweifel durch die Entstehung irgend eines unwesentlichen secundären Products bewirkt wird. Im Wesentlichen bilden sich hierbei nur zwei Producte: Zimmtsäure, die mit dem Kali verbunden bleibt, und Styron, welches mit dem Wasser überdestillirt.

Das Destillat ist stark milchig, riecht sehr angenehm und enthält nur wenige sichtbare Oeltropfen. Läfst man es ruhig stehen, so klärt es sich und erfüllt sich mit einem voluminösen Gewebe von feinen langen Krystallnadeln. Kühlt man bei der Destillation die Dämpfe mit eiskaltem Wasser ab, so geht das Wasser klar über und das meiste Styron bleibt in krystallinischen Massen im Kühlrohr. Von einem ölförmig bleibenden Körper bemerkt man nichts. Das Wasser, nachdem es sich geklärt hat und das meiste Styron herauskrystallisirt ist, behält übrigens noch davon aufgelöst, welches man aber durch Sättigen der Flüssigkeit mit Kochsalz oder durch Schütteln mit Aether ebenfalls leicht gewinnen kann.

Das Styron bildet lange, dünne, seidenglänzende Nadeln; es hat einen sehr angenehmen, Hyacinthen ähnlichen Geruch, schmilzt bei 33°, verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt und erstarrt wieder krystallinisch. In Wasser ist es in ziemlicher Menge löslich, in Alkohol, Aether, Styrol, flüchtigen und fetten Oelen ist es sehr leicht löslich. Es ist ausgezeichnet durch die eigenthümliche Art seiner Krystallisation aus Wasser. Läfst man eine heifs gesättigte Lösung erkalten, so wird sie milchig trübe und erst nach einigen Stunden beginnt sie sich zu klären, indem sie sich mit feinen Krystallnadeln erfüllt. Betrachtet man sie, wenn sie noch milchig ist, unter dem Mikroscope, so erkennt man, dafs die milchige Beschaffenheit von zahllosen Oeltröpfchen herrührt, die allmählig und oft ganz plötzlich zu verschwinden und sich aufzulösen scheinen, und an deren Stelle dann plötzlich ein Krystall zum Vorschein

kommt, der sichtlich wächst, dadurch, dafs er die umgebenden Oeltröpfchen anzieht und aufnimmt. Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dafs diese Erscheinung in einem Uebergange aus dem liquiden amorphen Zustand in den krystallinischen bestehe. Indessen könnte das ölförmige Styron auch eine lose Wasserverbindung seyn und die Erscheinung in einer Trennung dieses Wassers bestehen.

Behandelt man das Styron mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, so erhält man daraus, wie aus dem Styracin, Bittermandelöl.

Durch die Elementar-Analysen wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,306 Grm. Styron gaben 0,8945 $\dot{C}$ und 0,2105 $\dot{H}$
II. 0,317 „ „ „ 0,936 $\dot{C}$ „ 0,218 $\dot{H}$
III. 0,275 „ „ „ 0,8075 $\dot{C}$ „ 0,1905 $\dot{H}$.

	berechnet nach C^{42} H^{28} O^5	gefunden I.	II.	III.
C^{42}	80,03	79,81	80,61	80,17
H^{28}	7,28	7,63	7,62	7,68
O^5	12,69	12,56	11,77	12,15.

Fafst man diese Zusammensetzung näher in's Auge und vergleicht sie mit der des Styracins und dem Umstande, dafs letzteres durch die Einwirkung des Alkali's in Zimmtsäure und Styron verwandelt wird, so bietet sich keine andere wahrscheinliche Erklärungsweise für den Vorgang dar, als dafs das Styracin eine den natürlichen Fetten analoge Verbindung ist, bestehend aus Zimmtsäure und einem Körper C^{42} H^{21} O^3, welcher sich bei der Trennung von der Säure die Elemente von zwei Atomen Wasser assimilirt und dadurch, in Styron verwandelt, zum Vorschein kommt. Analog dem Namen Lipyloxyd, welches sich bei der Trennung von den fetten Säuren in Glycerin verwandelt, will ich diesen für sich nicht abscheidbaren Körper, C^{42} H^{21} O^3, *Styryloxyd* nennen.

Es ist also:

1 Aeq.	Zimmtsäure	C^{18}	H^{7} O^{3}
1 „	Styryloxyd	C^{42}	H^{21} O^{3}
1 „	Styracin	C^{60}	H^{28} O^{6}
	und		
1 „	Styryloxyd	C^{42}	H^{21} O^{3}
2 „	Wasser		H^{2} O^{1}
1 „	Styron	C^{42}	H^{23} O^{5}.

Styracin und Chlor. Läfst man getrocknetes Chlorgas auf Styracin wirken, so zergeht es unter schwacher Wärmeentwickelung zu einer zähen, dickflüssigen Masse. Zur Vollendung der Einwirkung mufs die Masse zuletzt in einem Wasserbade bis zu 100° erhitzt werden.

Das Product, welches ich *Chlorstyracin* nennen will, ist eine gelbe, zähe, klebende Masse, von kratzendem, scharfem Geschmack und einem dem Copaivabalsam ähnlichen Geruch. Im Wasser ist es unlöslich, in heifsem Alkohol und Aether löslich, woraus es sich wieder amorph abscheidet. Durch eine solche wiederholte Auflösung wurde es von freiem Chlor und Salzsäure gereinigt und zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet. Der Chlorgehalt wurde durch Glühen mit gebranntem Marmor und Fällung als Chlorsilber bestimmt.

I. 0,340 Grm. Chlorstyracin gaben 0,6675 C *)
II. 0,609 „ „ „ 0,8722 Ag Cl
III. 0,555 „ „ „ 0,801 Ag Cl.

*) Die Wasserstoffbestimmung verunglückte, ebenso eine andere ganze Analyse, und diese zwar durch den Umstand, dafs durch die Anwendung von Sauerstoffgas bei der Verbrennung aus dem gebildeten Kupferchlorür freies Chlorgas entwickelt wurde. Vergl. diese Annal, Bd. LXIX, S. 334.

	berechnet nach $C^{60}H^{21}Cl^7O^6$	gefunden I.	II.	III.
C^{60}	53,19	53,64	„	„
H^{21}	3,09	„	„	„
Cl^7	36,62	„	35,40	35,60
O^6	7,10	„	„	„
	100,00.			

Man sieht also, dafs aus der Zusammensetzung des Styracins 7 Aeq. Wasserstoff fortgeführt und durch 7 Aeq. Chlor ersetzt worden sind. Aus der Zusammensetzung der gleich zu beschreibenden Chlorzimmtsäure könnte man vermuthen, dafs $^1/_7$ des weggeführten Wasserstoffs zur Zimmtsäure und $^6/_7$ zum Styryloxyd gehört haben, dafs also das Chlorstyracin zusammengesetzt sey aus :

1 Aeq.	Chlorzimmtsäure	$C^{18}H^6ClO^3$	
1 „	Chlorstyryloxyd	$C^{42}H^{15}Cl^6O^3$	
1 „	Chlorstyracin	$C^{60}H^{21}Cl^7O^6$.	

Chlorzimmtsäure. Diese Säure entsteht durch Einwirkung von Kali auf Chlorstyracin unter gleichzeitiger Bildung eines chlorhaltigen ölförmigen Körpers und von Chlorkalium.

Vermischt man eine Lösung von Chlorstyracin in Alkohol mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol, so gesteht das Gemisch nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Brei. Die abgeschiedenen Krystalle sind ein Gemenge von Chlorkalium und von chlorzimmtsaurem Kali. Man hat sich zu versichern, dafs noch ein Ueberschufs von Kalihydrat bleibe. Die Masse wird abfiltrirt, mit Weingeist gewaschen, geprefst, in wenigem siedenden Wasser aufgelöst und die Lösung mit Salzsäure übersättigt. Beim Erkalten schiefst die Chlorzimmtsäure in langen Nadeln an. Durch Umkrystallisiren ist sie leicht zu reinigen. Aus einer kälteren Lösung des Kalisalzes wird sie durch Salzsäure in dicken Krystallflocken gefällt, ähnlich der Zimmtsäure oder Benzoësäure.

Die Chlorzimmtsäure bildet lange, glänzende, biegsame Nadeln, reagirt sauer und ist geruchlos. Sie schmilzt bei 132° und ist in höherer Temperatur sublimirbar. Ihr Dampf reizt stark zum Husten. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, sehr viel mehr in heifsem. In der bei Siedhitze gesättigten Lösung schmilzt der Ueberschufs zu einem Oel, wie es auch mit der Zimmtsäure der Fall ist. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich.

Die Analysen gaben folgende Resultate :

I. 0,370 Grm. Säure gaben 0,809 $\dot{C}$ und 0,132 $\dot{H}$
II. 0,299 „ „ „ 0,649 $\dot{C}$ und 0,111 $\dot{H}$
III. 0,310 „ „ „ 0,2382 Ag $\dot{Cl}$.

berechnet nach C^{18} H^7 $\dot{Cl}$ O^4		gefunden I.	II.	III.
C^{18}	59,23	59,43	59,27	„
H^7	3,82	3,96	4,12	„
$\dot{Cl}$	19,41	„	„	19,00
O^4	17,54	„	„	„

Die Analysen des Silbersalzes und des Barytsalzes zeigten, dafs die krystallisirte Säure, wie zu vermuthen war, 1 Aeq. durch Basen vertretbares Wasser enthält, dafs also ihre Zusammensetzung durch $\dot{H}O + C^{18} H^6 \dot{Cl} O^3$ ausgedrückt werden mufs. Das Atomgewicht der wasserfrei gedachten Säure ist dann 2176,32.

0,204 Grm. Silbersalz bei 200° getrocknet, gaben 0,101 Ag $\dot{Cl}$, entsprechend 40,03 pC. Silberoxyd. Diefs giebt 2172 Atomgewicht.

0,304 Grm. Barytsalz, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 110° im Luftbade 0,012 Wasser = 3,94 pC., dann selbst bei 270° nichts weiter.

0,304 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Barytsalz gaben 0,137 schwefelsauren Baryt.

Da ein Versuch ergab, dafs beim Verbrennen des Salzes die Baryterde als Chlorbarium zurückbleibt, so konnte zur Controle auch eine Verbrennungsanalyse mit diesem Salze vorgenommen werden. Das Salz wurde in wasserhaltigem Zustande angewandt.

0,265 Grm. Salz gaben . . . 0,403 Ċ
0,2845 „ „ „ . . . 0,428 Ċ und 0,073 Ḣ
0,265 „ mit Kalk geglüht . 0,146 Ag Ćl.

	berechnet nach $\dot{Ba} + C^{18} H^6 Cl O^3 + \dot{H}$	gefunden	
C^{18}	41,76	41,52	41,07
H^6	2,31	„	2,44
Cl	13,69	13,63	„
O^3	9,26	„	„
BaO	29,50	29,50	„
HO	3,47	3,94	3,65.

Diese Säure ist demnach nicht identisch mit den Chlorzimmtsäuren, welche Stenhouse durch Behandlung von Zimmtsäure mit Chlorkalk erhalten hat *).

Das *Kalisalz* krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern. Das *Ammoniumoxydsalz* bildet baumförmig verzweigte, gekrümmte Nadeln. Es enthält ein Atom Krystallwasser.

0,107 Grm. Salz gaben 0,1185 Platinchloridammonium. Diefs entspricht 12,91 pC. Ammoniumoxyd. Die Rechnung setzt 12,46 voraus.

Das *Barytsalz*, erhalten durch wechselseitige Zersetzung des Ammoniumsalzes mit Chlorbarium, fällt als weifses Pulver nieder, löslich in siedendem Wasser, woraus es sich beim Erkalten in glänzenden Blättern abscheidet.

Das *Kalksalz* gleicht dem Ammoniumsalz und ist schwerlöslich.

---

*) Diese Annalen Bd. LV. S. 1.

Das *Silbersalz*, durch wechselseitige Zersetzung aus einer heifsen Lösung gefällt, bildet feine Krystallnadeln und färbt sich am Licht. Es ist wasserfrei.

Das *chlorhaltige Oel*, welches sich neben der Chlorzimmtsäure aus dem Chlorstyracin bildet, bleibt in dem Alkohol gelöst. Durch vorsichtige Destillation kann man den meisten Alkohol davon trennen. Giefst man dann Wasser zu dem Rückstande, so scheidet sich ein braungefärbter, untersinkender, ölförmiger Körper ab. Durch Destillation mit Wasser geht er mit demselben ziemlich farblos über, wird aber an der Luft sehr rasch wieder braun. Er hat einen eigenen Geruch und scharfen, brennenden Geschmack, ist in Wasser ziemlich löslich und verbrennt mit grüngesäumter Flamme. Es ist mir nicht gelungen, so viel in unverändertem, reinem Zustande davon zu bekommen, um ihn analysiren zu können. Ich lasse es dahin gestellt seyn, ob er mit dem, der Beschreibung nach sehr ähnlichen Oel identisch ist, welches Stenhouse bei der Einwirkung von Chlor auf Zimmtsäure erhielt (A. a. O.). Der Analogie nach kann man mit grofser Wahrscheinlichkeit vermuthen, dafs er ein Styron ist, in welchem ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor ersetzt ist. Er kann aber nicht die 6 Aeq. Chlor enthalten, die in dem Chlorstyryloxyd angenommen werden müssen, da bei seiner Bildung Chlor in Form von Chlorkalium ausgeschieden wird.

Ueber die Constitution des Styracins;

von *A. Strecker.*

Durch die vorhergehende treffliche Untersuchung hat uns Herr Toel einen Körper kennen gelehrt, der ganz geeignet

ist, unser Interesse in hohem Grade zu erwecken. Eine gewisse Analogie in der Constitution des Styracins mit den natürlich vorkommenden Fetten, ist darin auf eine unzweifelhafte Weise nachgewiesen worden, und verdient unsere Aufmerksamkeit um so mehr, als weder eine der Zimmtsäure entsprechende Säure bis jetzt in solcher gepaarter Verbindung in der Natur aufgefunden wurde, noch auch insbesondere mit Ausnahme der zur Reihe $C_{2n}\ H_{2(n+1)}\ O_2$ gehörigen Alkohole, welche den Säuren $C_{2n}\ H_{2n}\ O_4$ entsprechen, nur das Vorkommen von Glycerin in analogen Verbindungen bekannt war. Die in der Natur vorkommenden gepaarten Glycerinverbindungen der fetten Säuren scheinen jedoch, worauf schon Gerhardt aufmerksam machte, von den gepaarten Alkoholverbindungen, sowie den künstlich dargestellten Glycerinverbindungen, in einem gewissen Grade verschieden zu seyn, indem sie unter Zutritt von *sechs* Aeq. Wasser in 2 Aeq. Säure und 1 Aeq. Glycerin ($C_6\ H_8\ O_6$) zerfallen, wenn diefs auch der Schwierigkeiten halber, die sich der Reindarstellung dieser Verbindungen entgegenstellen und die durch das meist hohe Atomgewicht dieser Verbindungen vergröfsert werden, noch nicht für alle als festgestellt betrachtet werden darf. Von den neutralen Aetherarten würden sich dieselben dadurch unterscheiden, dafs erstere bei der Zersetzung nur 1 Aeq. Säure auf 1 Aeq. Alkohol unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser liefern. Die künstlich dargestellten Glycerinverbindungen, welche sämmtlich den sauren Aetherarten entsprechen, liefern analog diesen 2 Aeq. Säure, 1 Aeq. Glycerin unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser.

Von diesem Gesichtspuncte aus betrachtet scheint das Styracin, obgleich den Fetten nahe stehend, doch in innigerer Beziehung zu den gepaarten Alkoholverbindungen zu stehen, welchen man auch das Wallrath und nach der schönen Untersuchung von Brodie auch einen Theil des Wachses zurechnen mufs.

In der That ist die Formel des Styrons, welche Hr. Toel

aufgestellt hat, nicht weiter durch Atomgewichtsbestimmungen controlirt und es lassen sich daher für diesen Körper noch andere Formeln aufstellen, welche gleichfalls mit der gefundenen Zusammensetzung übereinstimmen. Ich glaube nun, dafs es mir gelungen ist, für das Styron eine Formel aufzufinden, welche mit der des Hrn. Toel die Eigenschaft theilt, von der Zusammensetzung der Verbindungen Rechenschaft zu geben, vor dieser aber den Vorzug gröfserer Einfachheit besitzt. Die interessante Beziehung, in welche durch sie das Styron zu der Zimmtsäure tritt, veranlafste mich, dieses als Nachtrag der Untersuchung des Herrn Toel beizufügen.

Ich gebe dem Styron nämlich die Formel $C_{18}\ H_{10}\ O_2$, die in 100 Thln. verlangt :

	berechnet *)	gefunden		(Toel)
Kohlenstoff	80,62	79,8	80,2	80,6
Wasserstoff	7,45	7,6	7,7	7,6
Sauerstoff	11,93	12,6	12,2	11,8
	100,00	100,0	100,0	100,0.

Die Analysen stimmen in Bezug auf den Gehalt an Wasserstoff besser mit meiner Formel, als der des Hrn. Toel.

Die Zusammensetzung des Styracins wird hiernach folgende:

1 Aeq. Zimmtsäure	$C_{18}\ H_8\ O_4$
1 „ Styron	$C_{18}\ H_{10}\ O_2$
	$C_{36}\ H_{18}\ O_6$.
— 2 Aeq. Wasser	$H_2\ O_2$
1 Aeq. Styracin	$C_{36}\ H_{16}\ O_4$.

Die Zusammensetzung des Styracins berechnet sich demnach:

	berechnet	gefunden		(Toel)	
Kohlenstoff	81,85	82,56	82,57	82,61	82,15
Wasserstoff	6,02	6,12	6,49	6,36	6,16
Sauerstoff	12,13	11,32	10,94	11,03	11,69
	100,00	100,00.			

*) C = 75,12
H = 12,48.

Der gefundene Kohlenstoffgehalt ist hier nicht unbedeutend gröfser, als der berechnete; aber man weifs, dafs dieses bei Verbrennungen im Sauerstoffgas nicht unmöglich ist; dagegen wird durch diese Formel der nach der anderen Formel berechnete Verlust an Wasserstoff vermieden.

Die Formel des Chlorstyracins wäre hiernach : C_{36} H_{12} Cl_4 O_4 und die Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	53,79	53,64	„
Wasserstoff	3,00	„	„
Chlor	35,27	35,40	35,60
Sauerstoff	7,94	„	„
	100,00.		

Das Styron liefse sich etwa betrachten als das Hydrat eines Oxydes von (C_{18} H_9) und seine Constitution wäre (C_{18} H_9) O + HO.

Abgesehen aber von jeder theoretischen Vorstellung, die man sich über die Alkohole bilden mag, steht das Styron nach obiger Formel zu der Zimmtsäure in einem ähnlichen Verhältnifs wie Weinalkohol zu Essigsäure, Aethal zu Cetinsäure (Aethalsäure) etc., oder, um es kurz auszudrücken, *das Styron ist der Alkohol der Zimmtsäure.*

Es ist nämlich Styron C_{18} H_{10} O_2

$$\underline{- H_2 + O_2}$$

Zimmtsäure C_{18} H_8 O_4.

Wie man sieht, enthält das Styron 2 Aeq. Wasserstoff mehr und 2 Aeq. Sauerstoff weniger als die Zimmtsäure, gerade so, wie diefs bei den übrigen bekannten Alkoholen der Fall ist.

Weit davon entfernt, der von mir vorgeschlagenen Formel vor der des Hrn. Toel irgend einen Vorzug einzuräumen, als den einer gröfseren Einfachheit, hoffe ich doch, dafs sich Hr. Toel hierdurch veranlafst sehen werde, seine mit so grofser Sorgfalt ausgeführten Versuche noch etwas weiter auszudehnen,

und ich wünsche, dafs es ihm gelingen möge, nach irgend einer der für ähnliche Fälle bereits angewandten Methoden das Styron in Zimmtsäure zu verwandeln. Es wäre hierdurch der Grund gelegt zu einer neuen Reihe von Alkoholen.

Chemische Untersuchungen über den erweichten Kinderschädel;

von *J. Schlofsberger* in Tübingen.

Rokitansky beginnt das Kapitel von den Texturkrankheiten der Knochen mit den Worten *): „unter den Krankheiten der Solida ist vielleicht nirgends das Bedürfnifs einer gleichen Schritt mit der anatomischen Untersuchung haltenden *chemischen* Erforschung fühlbarer als bei den Knochenerkrankungen.“ Die Einsicht von der Wahrheit dieses Ausspruches des gröfsten jetzt lebenden Forschers in der pathologischen Anatomie hat zwar in der neuesten Zeit einige sehr aufklärende chemische Beiträge zur Kenntnifs der Knochenanomalien hervorgerufen, so namentlich v. Bibra's Abhandlung über Caries **), also von demselben Chemiker, dessen umfassende Arbeiten über die normalen Knochen die wesentlichste Grundlage und den einzig richtigen Ausgangspunkt geliefert haben zu einem erfolgreichen Studium ihrer chemischen Veränderungen in der Krankheit. Doch fehlt es noch ganz aufserordentlich an ähnlichen Forschungen über andere krankhafte Zustände der Knochen, und die bisherigen chemischen Leistungen hierin haben leider für den Pathologen meist nur einen beschränkten oder zweifelhaften Werth,

*) Rokitansky, pathol. Anat. Th. II. S. 109.

**) Diese Annalen. Bd. LVII, S. 356.

da einestheils über dieselbe Krankheit nur sehr wenige und gröfstentheils ganz zusammenhangslose Arbeiten vorliegen, anderntheils selbst diese wenigen defshalb oft kaum benützbar sind, weil das anatomische oder klinische Moment, die scharfe Diagnose schon der Krankheit und noch mehr des Stadiums bei der Untersuchung nur mangelhaft oder gar nicht berücksichtigt wurden. Lehrt doch schon der blofse Augenschein, dafs, um ein frappantes Beispiel zu wählen, die rhachitischen Knochen sich auch chemisch wesentlich verschieden verhalten müssen, je nachdem dieselben in dem Beginn oder in dem vollendeten Stadium der eigentlichen Erweichung sich befinden, ja, dafs sie ganz entgegengesetzte Verhältnisse zeigen werden bei der Consomption rhachitique und der Eburnéation (Guérins), obgleich eine gröfsere Zahl von Analysen solcher Knochen mit der nichtssagenden, ja eher verwirrenden, alleinigen Bezeichnung rhachitisch, als einer vollgültigen Etiquette in die Welt hinaus geschickt worden sind.

Die folgenden Untersuchungen nun bestrebten sich, in ihrem eng gezogenen Kreise, an der Hand einer trefflichen Schrift von Dr. Elsässer *) in Neuenstadt und mit Benutzung von dessen ausgezeichneten Präparaten, die merkwürdige Metamorphose des Kindersohädels chemisch kennen zu lehren, die unter dem Namen *Craniotabes* oder der *weiche Hinterkopf* seit wenigen Jahren erst in das nosologische System eingebürgert worden ist. Indem ich mich in Betreff des medizinischen Theils dabei ganz auf die eben citirten Schriften beziehe, schicke ich den Analysen der kranken Schädelknochen die der normalen voran.

I. Analysen normaler Schädelknochen.

Die Zahl der in der Literatur vorfindlichen Analysen von gesunden Schädelknochen, namentlich vom Hinterhauptsbein und

*) S. dessen Werk: der weiche Hinterkopf. Stuttg. 1843, und dessen neuere Abhandlung in Wunderlichs Archiv. 1843. S. 295.

den Scheitelbeinen, als den Knochen, an welchen die erwähnte krankhafte Veränderung hauptsächlich in die Erscheinung tritt, ist eine sehr kleine; überdiefs sind die meisten derselben nicht im Detail durchgeführt, sondern beschränken sich nur auf die Angabe des Verhältnisses zwischen organischer und anorganischer Materie. Ferner lassen sich sehr viele darunter nur annähernd mit einander vergleichen, weil bei den allerwenigsten sich eine Angabe darüber findet, ob der untersuchte Knochen vorher stark, schwach oder gar nicht macerirt worden war, ein Umstand, der besonders auf die Menge der organischen Substanz im Knochen einen nicht ganz unbedeutenden Einflufs ausübt, wie nachher an einem speciellen Falle nachgewiesen werden soll. Aufserdem zeigen selbst einzelne Parthien desselben Knochens bei demselben Individuum zuweilen nicht so ganz kleine Differenzen, und endlich mögen, worauf schon v. Bibra *) aufmerksam machte, manche Knochen von Verstorbenen für normal passiren, und doch gewisse, oft bedeutende pathische Veränderungen untergangen haben.

v. Bibra fand im Hinterhauptsbein

	eines Weibes von 25 Jahren	eines Mannes von 28 Jahren
phosphorsauren Kalk	57,66	58,43
kohlensauren Kalk	8,75	8,00
phosphorsaure Bittererde	1,69	1,40
andere Salze	0,63	0,90
Knorpel	29,87	29,92
Fett	1,40	1,35
	100,00	100,00.

Alle übrigen Analysen verschiedener Chemiker beschränken sich nur auf die Ausmittelung des Verhältnisses zwischen organischer und anorganischer Materie im getrockneten Knochen; ich

*) Chemische Untersuchungen über die Knochen und Zähne. Schweinfurt 1844. S. 172.

habe zur Erleichterung der Uebersicht deren Angaben in folgender Tabelle zusammengestellt:

Alter	Knochen	organ. Materie	anorgan. Materie	Beobachter
Kind von 3 Jahren . . .	os parietale	33,7	66,3	Frerichs
Neugebornes Kind . . .	os frontale u. parietale	34,7	65,2	Thilenius
Erwachsener .	os parietale	31,5	68,5	Frerichs
Weib von 25 Jahren . .	os occipitis	31,2	68,7	v. Bibra
Mann von 28 Jahren . .	os occipitis	31,2	68,7	Derselbe
?	Hirnschaale	40	60	Sebastian
Reifes todtgebornes Kind	os temporis mehr spongiöser Theil	44,1	55,9	Rees: hier waren wohl, wie Berzelius u. v. Bibra vermuthen, d. Knochen nicht vollständig getrocknet.
	os temporis mehr compact. Theil	36,5	63,5	

Meine eigenen Untersuchungen *gesunder* Schädelknochen von *Kindern*:

Alter	Knochen	organ. Materie	anorgan. Materie	sonstige Notizen.
1. Neugebornes Kind .	Scheitelbein	35,87	64,12	Der Knochen war kurz macerirt, aber z. lange gebleicht und hatte dadurch an manchen Stellen das Ansehen e. osteoporosen Knochen angenommen.
2. Dasselbe .	Hinterhauptsbein	33,59	66,40	
3. Kind von 1½ Tagen . .	os parietale	34,83	65,16	Der Schädel vollkommen normal; schwach macerirt.
4. Dasselbe .	os occipitis	34,10	65,89	
5. Kind von 5½ Wochen .	os occipitis	38,84	61,15	Knochen ganz norm., aber nicht macerirt.
6. Knabe, 4 Tage alt, an Apoplexia cerebri gestorb.	os parietale gegen die Pfeilnaht zu	44,99	55,00	Dieser Knochen ist *gar nicht macerirt, auserordentlich mit Blut überfüllt*, stellenweise auf dem Durchschnitte ganz rothbraun.
	os parietale in der Mitte	40,19	59,80	

Wir sehen in allen diesen Fällen die Menge der anorganischen Materie in dem bei 120° getrockneten Knochen sich über 60 pC. erheben, aufser in Nro. 6 und 7, wo dieselbe bis auf 55 pC. herabsinkt; in diesem Falle aber war der Knochen offenbar krankhaft mit Blut angefüllt und durchaus nicht macerirt worden (ich werde denselben einige Wochen in Maceration lassen und dann auf die Untersuchung dieses Verhältnisses zurückkommen); und doch enthielt er noch mehr anorganische Materie, als alle nachher anzuführenden craniotabischen Knochen, obgleich dieselben ohne Ausnahme längere Zeit mit Wasser ausgewaschen worden waren.

Die *Knochenschliffe* aller der eben erwähnten, von mir untersuchten Knochen verhielten sich auf Quer- und Längenschnitten durchaus so, wie v. Bibra Tab. I. Nro. 3 und 4 dieselben abgebildet hat. Die Querdurchschnitte der Markkanälchen waren rundlich oder elliptisch, einzelne wenige unregelmäfsig; die Markkanälchen standen meist gedrängt; die Knochenkörperchen in der grofsen Mehrzahl ganz dunkel, rundlich, mit zahlreichen Kalkkanälchen; nur sehr wenige, die mehr elliptischen, waren hell und dem Anscheine nach ohne Kalkkanälchen. Die Knochen selbst hart, kaum schneidbar und wenig eindrückbar.

Methode der Untersuchung: Die Knochen wurden sorgfältigst von den Häuten befreit *), in kleine Stückchen zerschnitten und im Oelbad bei 120° solange getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand; dann zur Bestimmung des Gehaltes an organischer Materie im tarirten Platintiegel geglüht, mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure befeuchtet, sorgfältig wieder geglüht, wodurch meist sogleich eine durchaus weifse Asche erhalten wurde. (Nur in 2 Fällen zeigte sich an denselben eine bläulich grüne Färbung, durch Mangan bewirkt).

*) Bei den kranken Knochen war die Entfernung des Periosteums oft mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft.

Die Asche wurde nach ihrer Lösung in Chlorwasserstoffsäure entweder ganz in der von v. Bibra beschriebenen Weise mit essigsaurem Bleioxyd u. s. w. behandelt, oder aber, wo es sich nicht um die Trennung von Kalk und Bittererde handelte, geradezu mit kohlensäurefreiem Ammoniak übersättigt, die Erdphosphate schnell auf dem Filter gesammelt, dann der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak gefällt u. s. w. Die Kohlensäure wurde überall aus dem nicht geglühten Knochen bestimmt (in dem Fresenius'schen Apparat) und der phosphorsaure Kalk als $Ca^3 P^2$ berechnet. Von den sonstigen Salzen waren meist nur Spuren da, so von Chlornatrium, schwefelsaurem Natron u. s. w.

In Nro. 1, 2, 3 der obigen Knochen wurde nur die Menge der Erdphosphate bestimmt und 53—56 pC. davon auf den ganzen Knochen berechnet gefunden. Von Nro. 5 wurde eine specielle Analyse gemacht, die folgende Zahlen lieferte:

Knorpel und Gefäße . . .	36,857
Fett	1,990
Erdphosphate	55,952
Kohlensaurer Kalk . . .	5,512
Spuren von löslichen Salzen	„
	100,311.

Hiernach schwankt der Gehalt an Erdphosphaten in den normalen Knochen des Kinderschädels zwischen 53 und 56 pC., und sinkt nicht unter 50 pC., außer bei übermäßiger Blutüberfüllung u. s. w. Bei dem Schädel der Erwachsenen nach v. Bibra nicht unter 56 pC.

Gleichsam als *Mittelglied* zwischen dem *normalen* Kinderschädel und den nachher zu schildernden *krankhaften Veränderungen* desselben, werde ich nun die chemische Untersuchung eines Hinterhauptsbeins mittheilen, das ich von Dr. Hauff erhalten *), und das, ungeachtet es von einem 14wöchigen Kinde

*) S. die Abhandlung von Dr. Hauff in dem Archiv für physiol. Heilkunde. 1847. S. 805.

herrührte, doch während des Lebens sich eindrücken liefs und bei der Section wie ein Kartenblatt klappte. Hauff fand daran härtere blutreiche und weichere weifse Stellen, so dafs der Schädel nach abgezogener Galea weifs und blauroth gefleckt erschien. Das Hinterhauptsbein ergab in diesem Falle (nach 12stündiger Maceration) :

44,757 organische
55,252 anorganische } Substanz,

also ganz dieselben Zahlen, wie sie Rees einmal für den spongiösen Theil des Schläfenbeins erhalten hatte, wobei dahin gestellt bleiben mufs, ob bei Rees dieses Ergebnifs nicht durch mangelhafte Trocknung erzielt worden war. In demselben Hinterhauptsbein fand ich :

Knorpel und Fett . . .	44,7
phosphorsauren Kalk . .	49,1
phosphorsaure Bittererde	0,9
kohlensauren Kalk . . .	6,9
	101,6 *).

Hauff schliefst aus diesem und einigen ähnlichen Fällen, dafs die Erweichung des Hinterkopfes nicht immer mit Rhachitis nothwendig verbunden seyn müsse, sondern auch ohne denselben, etwa blofs als verzögerte Verknöcherung vorkomme. Wahrscheinlich bot sein Fall rücksichtlich der Verdünnung und Eindrückbarkeit den ersten Anfang des alsbald näher zu beschreibenden Leidens dar. Dafs eine derartige Beschaffenheit des Kinderschädels gleichsam die Vorstufe zum ächten weichen Hinterkopf bilden kann, vielleicht immer bildet, wird Niemand ernstlich bestreiten können.

*) Ich bin unvermögend anzugeben, woher der Ueberschufs (über 1 pC.); es mangelte an Material zur Wiederholung der Analyse.

II. Analysen erweichter Kinderschädel.

Alle die in Folgendem zu beschreibenden, zum Theil ganz exquisiten Fälle von Craniotabes verdanke ich der Güte Elsässer's (in Neuenstadt).

Sie waren alle ausgezeichnet durch eine grofse *Biegsamkeit* und *Eindrückbarkeit* der Knochen, die namentlich beim Maceriren in Wasser äufserst auffallend waren; ferner durch oft ganz aufserordentliche *Verdünnung* einzelner Stellen am Hinterschädel, besonders um die Lambdanaht herum, so dafs stellenweise der Schädel nur noch von seinen Häuten, aber nicht mehr durch Knochenmasse gebildet erschien. Einzelne Präparate zeigten überall nur einen ganz ungewöhnlichen Grad von *Weichheit* und *Verdünnung*, andere aber aufser diesem noch sehr bedeutende *Verdickungen*, förmliche Osteoporosen mit Aufblähung (wie dieselben von Rokitansky bei den rhachitischen Extremitätenknochen geschildert werden). Solche Anschwellungen fanden sich namentlich am Scheitelbein und Stirnbein, waren trotz der Maceration noch sehr dunkel gefärbt, ungemein porös (schon dem unbewaffneten Auge boten sich darin grofse, wie zellige Räume dar). Das Periosteum hing daselbst oft sehr fest an, so dafs es nur mit den anhängenden Knochenparthieen abgezogen werden konnte. An einzelnen dieser Spongiositäten fand sich auf der inneren Fläche auch Osteophytbildung. Gerade die abnorm verdickten Stellen wurden durch Maceriren die weichsten.

Die *Knochenschliffe* von den *anomal verdünnten* Stellen zeigten aufser einer gröfsern Zahl von hellen Knochenkörperchen und erweiterten Markkanälchen Nichts Anomales. Die scheinbar blofs noch häutigen Stellen liefsen sich ohne alle weitere Bearbeitung, mit Wasser befeuchtet unter das Mikroscop bringen, und zeigten da zum Theil noch sehr gut enwickelte Knochenparthieen, mit schönen dunkeln Knochenkörperchen und Kalkkanälchen. Die *angeschwollenen* Parthieen der erweichten

Knochen bestanden aus einer compacteren inneren Knochenlamina, auf der eine 4—6fach verdickte, wie grobzellige Masse sich befand; in dieser waren die Markkanälchen aufsergewöhnlich erweitert. Die Substanz der Knochen an diesen verdickten Stellen wurde durch Maceriren so weich, dafs sie sich mit dem scharfen Messer fast mit derselben Leichtigkeit schneiden liefs, wie der durch Salzsäure extrahirte Knochenknorpel. Elsässer fand solche Spongiositäten durchaus nicht an allen erweichten Kinderschädeln, und ich kann seine Angabe vollständig bestätigen, ohne dafs ich sagen könnte, ob diese Anschwellungen etwa mit einem gewissen Stadium der Erweichung zusammen hängen oder nicht.

Erster Fall am weichen Hinterkopf.

Das untersuchte Präparat besteht aus der linken Schädelkappe eines einjährigen Kindes, das an Lungen- und Milztuberkeln zu Grund gegangen. Die verdünnten Stellen an Occiput und Scheitelbein sehr zahlreich. Dagegen am Stirnbein und vorderen Theil des Scheitelbeins die beschriebenen Anschwellungen und Aufblähungen der Knochenmasse.

a. *) Die anomal *dünnen* Stellen: *os parietale* (hinterer Theil)

			organ. anorgan.	Materie	48,494 51,506
					100,000

os occipitis:

	Erste Anal.	Zweite A.		
organ. Mat.	46,568	46,149	Knorpel und Gefäfse	47,620
anorgan. „	53,432	53,851	Fett	0,874
	100,000	100,000.	Erdphosphate . . .	45,541
			kohlensaurer Kalk .	4,321
				98,356.

*) Diese, wie alle folgenden Knochen, sind einer mäfsigen Maceration vorher unterworfen gewesen.

b. Die *Spongiositäten* desselben Präparats :

	Vordere Parthie des Scheitelbeins	Spongiosität des Stirnbeins
organ. Mat.	71,838	70,556
anorgan. „	28,162	29,444
	100,000	100,000,

also ganz aufserordentliche Verarmung an Knochensalzen.

Nähere Analyse des spongiösen Theils vom Scheitelbein :

Knorpel und Fett .	71,838
Erdphosphate . .	22,932
kohlensaurer Kalk .	1,764
lösliche Salze . .	1,043
	97,577
Verlust	2,423
	100,00.

Zweiter Fall.

Stück vom Hinterhauptsbein, von einem craniotabischen Kinde, das, 4 Monate alt, an der Brechruhr gestorben war. Sehr grofse Verdünnungen, aber keine Spongiositäten;

organ. Mat.	47,683	Knorpel und Fett .	47,683
anorgan. „	52,317	Erdphosphate . .	43,046
	100,000.	kohlensaurer Kalk .	6,401
			97,130
		lösliche Salze und Verlust	2,870
			100,000.

Dritter Fall.

Innere Hälfte des linken Scheitelbeins und Stück des Hinterhauptbeins eines einjährigen Kindes mit erweichtem Hinterkopf. Grofse Verdünnung und Weichheit der Knochen, keine Anschwellungen. Das Präparat erscheint sehr wenig macerirt, noch ziemlich geröthet :

organ. M.	48,121	Knorpel u. Fett	48,121	(Fett 1,503)
anorgan. „	51,879	Erdphosphate .	46,183	
	100,000.	kohlensaurer Kalk	5,746	
			100,050.	

Vierter Fall.

Geheilte Craniotabes.

Dieser Fall gewährt besonderes Interesse, als ein Beispiel von geheiltem weichen Hinterkopfe. Das Präparat betrifft das linke Scheitelbein, nebst einem Stück vom Hinterhauptsbein eines 12½monatlichen Kindes, das an Diarrhoe mit Follicular geschwüren des Dickdarms gestorben war. Der Schädel, wie ich ihn vor mir habe, ist fest, beinahe so compact, wie der normale Schädel eines einjährigen Kindes. Dagegen hatte Elsässer das Kind 3½ Monate früher untersucht und starke Eindrückbarkeit des Hinterschädels mit Knochenlücken gefunden. Als Reste des Uebels bemerkt man am Hinterhaupte auf der inneren Fläche einige Vertiefungen. Der Knochenschliff zeigt hier ganz die normale Knochenstructur, nur die Markkanälchen etwas grofs;

organ. M.	41,201	Knorpel u. Fett	41,201	(Fett 1,031)
anorgan. „	58,799	Erdphosphate .	54,244	
		kohlensaurer Ca	4,554	
			99,999.	

Fünfter Fall.

Die hinteren zwei Dritttheile des linken Scheitelbeins, nebst einem sehr angeschwollenen Theile des Hinterhauptbeines. Das craniotabische Kind litt an Anfällen von Tetanus apnoicus (sog. Asthma thymicum);

	spongiöse Stelle des Hinterhaupts	Spongiosität des Scheitelbeins
organ. Mat.	56,035	59,605
anorgan. „	43,965	40,395
	100,000	100,000.

Analyse des spongiösen Scheitelbeins :

Knorpel und Fett	59,605 (Fett 2,010)
Erdphosphate . .	35,593
kohlensaurer Kalk	3,107
	98,305.

Zusatz : In dem Fall 3 ergab die directe Bestimmung der Kohlensäure aus dem nicht geglühten Knochen um etwa 2 pC. weniger kohlensauren Kalk, als die Bestimmung des Kalks aus der Asche nach der Fällung der Erdphosphate erwarten liefs. Es scheint, dafs hier ein organischsaures Kalksalz vorhanden gewesen und durch Glühen in kohlensaures Salz verwandelt worden sey. Etwa milchsaurer Kalk? *) Leider hatte ich niemals Gelegenheit zur Untersuchung *frischer* mit Flüssigkeit gefüllter craniotabischer Knochen; in den Fluidis derselben wäre zunächst auf etwaige Lösungsmittel der Phosphate zu fahnden.

III. Vergleichung der *knorpligen Grundlage* in den *craniotabischen* Knochen mit dem *normalen* Knochenknorpel.

Die zu untersuchenden Kinderschädelknochen wurden mit oft erneuerter verdünnter Salzsäure so lange digerirt, bis die Säure mit Ammoniak keine Fällung mehr gab. Diese Extraction erfolgte bei den craniotabischen Knochen schneller als bei den gesunden. Der so erhaltene Knorpel nun verhielt sich in allen von mir untersuchten Knochen als *ächter Knochenknorpel*, *glu-ting*ebende Substanz, wie aus der folgenden Tabelle erhellen wird, und bildete in allen Fällen nach 1—3stündigem Kochen seinem weitaus überwiegenden Theile nach eine Lösung, die beim Erkalten langsamer oder schneller eine ächte *Gallerte* lieferte.

*) S. Schmidt, Fall von Osteomalacie. Diese Annal. LXI, S. 329.

Der Knorpel der aufgeschwollenen Knochenpartieen war nach dem Entziehen der Knochensalze grobschwammig und sehr dick; der der verdünnten Stellen mehr dicht, aber oft ungemein dünn.

Tabelle über das Verhalten des Leims:

	Alkohol	Essigsäure	Alaunlösung	Gallusinfus.	Eisenchlorür u. ebenso Bleizucker	Sublimat
1. Leim aus dem ersten Fall. Gallerte weifs, sehr steif, in heifsem Wasser fast ganz löslich.	Spur von Trübung	+	sehr schwache Trübung	starke Fällung	+	+
2. Gallerte des zweiten Falls von Craniotabes, nach zweistündig. Kochen erhalt., sonst wie 1.	nicht verändert	+	+	ebenso	+	Trübung
3. Gallerte aus der Spongiosität bei Craniotabes; die Gallerte hinterläfst beim Lösen in heifsem Wasser etwas mehr Rückstand und ist gelbgrau.	ziemliche Trübung	+	+	ebenso	+	Trübung
4. Knorpelleim aus normalem Kinderschädel. (Gallerte nach 3stündig. Kochen gelblich, fast vollständig löslich.)	Spuren von Trübung	+	+	ebenso	+	Trübung
5. Craniotabes mit Heilung. Verhalten des Leims wie 4.	+	+	+	ebenso	+	ebenso

+ bedeutet: keine Veränderung.

Bleizuckerlösung gab höchstens Spuren von Trübung, in den meisten Fällen keine Veränderung. Rücksichtlich der *chemischen* Beschaffenheit ist also bei dem weichen Hinterkopfe die *knorpelige* Grundlage als *durchaus nicht erkrankt* anzusehen.

IV. Verhältnifs des $\dot{C}\dot{C}a$ zu den Erdphosphaten.

In Fall Nro.	kommen auf $\dot{C}\dot{C}a$	Erdphosphate,	also auf 100 Erdphosphate	$\dot{C}\dot{C}a$
1. Spongiosität des craniotab. Falls 1	1,76	22,9	100	7,6
2. Geheilte Craniotabes	4,5	54,2	100	8,4
3. Craniotabes von Fall 5	3,1	35,5	100	8,7
4. Compacte Substanz von Fall 1 . .	4,3	45,5	100	9,4
5. Normaler Knochen	5,5	55,9	100	9,8
6. Rhachitischer Femur	4,9	50,3	100	9,8
7. Craniotabes von Fall 3	5,7	46,1	100	12,4
8. Os occipitis mit beginnender Veränderung (von Dr. Hauff) . .	6,9	50,0	100	13,8
9. Craniotabes von Fall 2	6,4	43,0	100	14,8.

Nach dieser Zusammenstellung über das Verhältnifs des $\dot{C}\dot{C}a$ zu den Erdphosphaten in den von mir untersuchten Knochen des Kinderschädels kann ich es wohl unterlassen, auch die von anderen Beobachtern in erweichten Knochen gefundenen Verhältnifszahlen hier detaillirt anzuführen, da unter denselben sich keine einzige Analyse eines *erweichten Schädelknochens* findet. Bei den Untersuchungen von rhachitischen Knochen der Extremitäten und des Rumpfs (z. B. der Wirbel, des Sternums, von Marchand, Lehmann u. A.) steigt die Verhältnifszahl für

den kohlensauren Kalk meist höher als in unseren Fällen und die Zahl 13 gehört bei den ersteren unter die niederen, bei unseren Fällen schon unter die höchsten Zahlen *). Das Verhältnifs scheint auf eine bis jetzt unerklärbare Weise zu variiren, hie und da steigt nämlich die Menge des Ċ Ċa in Proportion mit den Phosphaten, ein anderesmal dagegen ist ersterer kaum unter das Normale gefallen, oder noch normal, und nur die Phosphate sind ansehnlich vermindert.

Die Menge der *Bittererde* fand ich in allen Fällen, wo ich dieselbe vom Kalk trennte, so klein (meist etwa 1 pC.), dafs ich auf diese umständliche Trennung in den übrigen Fällen glaubte verzichten zu können und daher die Menge der phosphorsauren Magnesia immer mit dem Kalkphosphat zusammenbestimmte.

V. Fettgehalt.

In der Fettquantität (0,5—2,1 pC.) unterschieden sich die von mir analysirten weichen Schädelknochen kaum, oder meist gar nicht von gesunden Knochen derselben Art und desselben Alters. — Es wird weiter unten von diesem Puncte noch mehr die Rede seyn.

Zusammenstellung der allgemeinen Resultate.

1) In den *normalen* Knochen des Hinterkopfs beim Kinde innerhalb des ersten Lebensjahrs sinkt nach gehörigem Auswaschen und bei vollständiger Trocknung (120°) der *procentische* Gehalt an *anorganischen* Salzen nicht unter 60 pC., sondern beträgt im Gegentheil in der Mehrzahl der Fälle wohl über 63 pC.

---

*) Vergl. hierüber auch Nasse in v. Bibra's Werk über die Knochen S. 312.

2) Es gibt gewisse Verdünnungen des Hinterhaupts (mit einem Grade von Weichheit *), wie er *nie* bei den Neugeborenen im gesunden Zustande vorkommt), gleichsam auf der *Grenzlinie* zwischen Physiologischem und Pathologischem, in welchen der Gehalt an anorganischer Materie auf 55 pC. heruntersinkt (Fall von Hauff). Sie sind wohl der *niederste Grad* und der *erste Beginn* der Craniotabes, wie sie Elsässer geschildert hat. — Ebenso kann eine solche Verminderung der Salze, aber nur *scheinbar* und ohne alle Erweichung zuweilen eintreten, wenn der Knochen aufsergewöhnlich mit Blut überfüllt und durchaus nicht ausgewaschen worden ist.

3) Bei den *entschieden craniotabischen* Knochen fällt die Menge der Knochensalze :

a) in den normal *verdünnten* Knochenpartieen auf 51—53 pC.

b) in den anomal *verdickten* Stellen zuweilen bis zu 28 pC.; in den leichteren Fällen auf 40—43 pC.

4) Bei der *Heilung* der Craniotabes steigt die Zahl für die Knochensalze bedeutend, doch beobachtete ich kein Steigen über das Normal (Eburnéation).

5) Der $\dot{C}\,\dot{C}a$ bietet in seiner Proportion zu den Erdphosphaten viele Schwankungen, aber für dieselben keine wahrnehmbare Gesetzmäfsigkeit dar.

Die *knorplige Grundlage* der erweichten Schädelknochen ist *chemisch* durchaus nicht alterirt, also *nicht erkrankt*; sie bildete immer eine ächte Gallerte, welche alle Glutinreactionen zeigte; nie fand sich Chondrin darin vor.

7) Der *Fettgehalt* ist in den erweichten Knochen nicht oder nicht bedeutend erhöht.

Zu *welcher Krankheitsform* ist nach diesen allgemeinen Verhältnissen die Schädelerweichung im Säuglingsalter zu stellen?

---

*) Diese Erweichung ist an den getrockneten Knochen nicht wahrzunehmen, aber bei der Maceration wird sie ersichtlich.

Osteomalacie kommt nicht in Frage, denn dieselbe findet stets nur mit Volumsabnahme der Knochen, mit Tränkung derselben durch Fett und mit chemischer Alteration des Knochenknorpels statt (Rokitansky). Aufserdem tritt sie nicht bei Kindern und immer nur in sehr untergeordnetem Maafse am Schädel auf.

Zwischen *Osteoporose* und *Rhachitismus* läfst sich wohl nur der Unterschied festhalten, dafs erstere zuweilen nur ganz local und aus rein örtlichen Ursachen auftritt, während Rhachitismus immer ein Allgemeinleiden, eine (übrigens chemisch nur in ihren Resultaten gekannte) sogenannte Dyskrasie, voraussetzt. Bei *beiden* Knochenaffektionen findet sich nämlich *Verarmung an Mineralbestandtheilen*, mit oder ohne Erkrankung des Knorpels (Rokitansky). Einige Chemiker hatten beobachtet, dafs die rhachitischen Knochen keinen Leim geben (Marchand), oder dafs ihr Leim Chondrinreactionen liefere (Lehmann). Doch Ragsky und besonders v. Bibra erhielten daraus entschiedene Glutinreactionen und ich selbst bekam aus rhachitisch verkrümmten Schenkelknochen eines Erwachsenen ächtes Glutin. (Knochen von der hiesigen Anatomie, mit aufserordentlicher rhachitischer Verkrüppelung des Beckens und der Extremitäten; sie waren stark macerirt, gelblich gefärbt und rücksichtlich der Knochensalze offenbar im Stadium der Rückbildung. Ihre Analyse ergab:

58,071 anorganische	Substanz.	Knorpel . .	36,561
41,929 organische		Fett . . .	5,718
		Erdphosphate	50,309
		$\dot{C}\dot{C}a$ . . .	4,900
			97,428.

Ihr Knorpel lieferte nach 3stündigem Kochen eine steife Glutingelatina).

Offenbar kann also aus der normalen Beschaffenheit des Knochenknorpels in der Schädelerweichung der Kinder durchaus

kein Einwurf gegen die Deutung dieses Leidens als rhachitischer Affektion entnommen werden. Ueberhaupt erklären sich wohl jene widersprechenden Angaben verschiedener Beobachter nur aus dem *völligen Mangel* jeder *chemisch* durchgeführten *Entwicklungsgeschichte* der Rhachitis, welche den anatomischen Studien Guérin's irgend eine chemische Parallele zu liefern im Stande wäre.

Eben defshalb, sowie noch wegen der Verschiedenheit der untersuchten Skelettparthieen, kann in dem von anderen Beobachtern in rhachitischen Knochen gefundenen hohen Fettgehalt keine Widerlegung der rhachitischen Natur des besprochenen Schädelleidens der Kinder gesucht werden.

Merkwürdig ist rücksichtlich der Aetiologie dieser Schädelerweichung ein Widerspruch zwischen den Ansichten von Marchand *) und den Beobachtungen von Elsässer. Ersterer verbietet nämlich in der Rhachitis vom chemischen Standpuncte aus die Milchnahrung, weil sie die Milchsäurebildung so sehr begünstige und diese die Resorption der Knochensalze bedinge. Elsässer **) dagegen fand den weichen Schädel hauptsächlich bei Kindern, die keine oder nur wenig Muttermilch erhalten hatten. Ohne diese Ansichten theoretisch (jedenfalls enthält die Milch viele Phosphate, etwa 50 pC. ihrer Asche) zu diskutiren, da ihre Beurtheilung doch nur auf Thatsachen gegründet werden mufs, möchte ich nur noch an die merkwürdigen Versuche von Chossat an Thieren ***) erinnern, der bei Entziehung von Kalksalzen in der Nahrung so häufig Diarrhoen beobachtete (wie Elsässer so oft bei craniotabischen Kindern); der ferner dabei bemerkte, wie sehr dabei die Knochensalze aus dem Knochengewebe verschwinden und diese aufserordentlich *verdünnt*

*) v. Bibra l. c. S. 314.

**) Elsässer l. c. S. 196, 197.

***) Comptes rendus 21 Mars 1842.

würden. Freilich fand er dabei die Knochen nicht erweicht, sondern im Gegentheil sehr *brüchig* geworden. Leider hatte ich keine Gelegenheit zur Untersuchung der in den erweichten Schädelknochen meist in so reichlichem Maafse befindlichen Flüssigkeiten, da ich dieselben immer mehr oder weniger ausgewaschen erhielt. In einem Falle, bei offenbar ganz kurzer Maceration, wurde mir die Gegenwart eines organischen Kalksalzes mindestens wahrscheinlich.

Die Diagnose der ächten Craniotabes ist von Elsässer ausführlich vom medizinisch-anatomischen Gesichtspuncte aus geliefert worden. (S. 143—148 seiner Schrift.) Sie dürfte durch die chemisch-mikroscopische Untersuchung noch sehr erleichtert worden seyn, da bei den Verdünnungen des Schädels durch Druck (so bei Hydrocephalus, Usur durch Geschwülste, Krebs u. s. w.) wohl selten der Knochen erweicht und *nach* der Maceration so sehr an Knochensalzen verarmt, und doch im Knorpel gesund, gefunden werden dürfte.

Producte der trocknen Destillation thierischer Materien;

von *Th. Anderson.*

Th. Anderson *) hat den ersten Theil einer Untersuchung der Zersetzungsproducte von fettfreier Leimsubstanz durch die Hitze, worin die hierbei auftretenden flüchtigen Basen abgehandelt werden, mitgetheilt. Aufser Anilin und Picolin (vergl. diese Annal. LX, 86) kommt darin noch eine eigenthümliche Basis vor, welche Anderson *Petinin* nennt.

*) Phil. Mag. XXXIII, 174.

Als Material zur Untersuchung benutzte Anderson das bei der Bereitung des schwarzen Elfenbeins im Grofsen gewonnene Oel, welches von dem wahren Oleum cornu cervi nicht verschieden zu seyn scheint. Die Knochen werden mit Wasser gekocht, wodurch das Fett gröfstentheils entzogen wird, hierauf getrocknet und in eisernen Cylindern allmählig bis zum Rothglühen erhitzt. Das ölige Destillat wird von dem wässerigen getrennt und meistens nach abermaliger Destillation unter dem Namen Knochenöl (Bone-oil) in den Handel gebracht.

Dasselbe besitzt eine fast schwarze Farbe mit grünlichem Schiller, ist in Masse undurchsichtig, in dünnen Schichten braun durchscheinend. Spec. Gew. = 0,970. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch und die bei gewöhnlicher Temperatur sich entwickelnden Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth (Reaction des Pyrrols nach Runge). Beim Schütteln des Oels mit Säuren nehmen letztere die Basen auf, bei Anwendung von concentrirter Säure aber auch ein nicht basisches Oel, das sich nach längerer Zeit in orangegelben Flocken ausscheidet, welche an der Luft braun werden.

Alkalien entziehen dem Oel ein saures Oel und eine grofse Menge von Blausäure.

Zur Trennung der Bestandtheile des Oels destillirte Anderson es aus eisernen Retorten in Quantitäten von 15 Pfund. Anfangs geht ein mit Ammoniak und einer kleinen Menge der flüchtigsten Basen beladenes Wasser über, vermengt mit einem hellgelben Oel, welches später ohne Begleitung von Wasser auftritt. Nachdem $\frac{2}{3}$ abdestillirt sind, mufs man die Temperatur merklich steigern, wenn die Destillation gleichmäfsig fortgehen soll; das dickere und mehr ölartige Destillat wurde für sich gesammelt und die Retorte bis zum Dunkelrothglühen erhitzt. Hierbei trat eine neue Zersetzung ein, denn es blieb in der Retorte ein Rückstand von Kohle und im Destillat erschien wieder Wasser, nebst viel kohlensaurem Ammoniak. Die letzten

Antheile des Destillats waren in durchfallendem Licht braunroth, in reflectirtem undurchsichtig grün gefärbt.

Sowohl das flüchtigere, als das weniger flüchtige Oel enthalten eine geringe Menge von basischen Körpern, aber verschiedene. Aus dem flüchtigeren Theil von 300 Pfd. Knochenöl wurden etwa 2 Pfd. gemengter Basen erhalten; der weniger flüchtige Theil enthielt dagegen mehr, etwa 3—4 pC. des Oels, basische Körper.

Zur Darstellung der basischen Körper aus dem flüchtigeren Theil des Oels wurde dasselbe mit Schwefelsäure, welche mit 10 Thln. Wasser verdünnt war, geschüttelt und im Verlaufe einer Woche dieſs häufig wiederholt. Die wässerige Flüssigkeit wurde nach Zusatz von Wasser abgehoben und dieſs Verfahren solange wiederholt, als die Säure noch Basen aufnahm. Aufser den Basen und Pyrrol wurde hierbei auch ein nicht basisches Oel entzogen. Es wurde nun noch etwas Schwefelsäure dem sauren Wasser zugesetzt und das Gemenge der Destillation unterworfen, wobei sich das oben erwähnte Harz ausschied und neben Wasser ging hierbei wenig Oel und Pyrrol über, so daſs das Destillat den Geruch des Wassers in den Gasbehältern besaſs. (Anderson fand in letzterem Wasser, nach der Destillation mit Schwefelsäure, gleichfalls Pyrrol.)

Der Rückstand in der Retorte wurde in offenen Porzellangefäſsen unter öfterer Erneuerung des Wassers eingekocht, um den Rest des Pyrrols auszutreiben, hierauf die abgeschiedene Harzmasse durch Filtration getrennt und die Säure mit einer Base übersättigt. Sobald die Säure mit dem Alkali gesättigt ist, scheidet sich an der Oberfläche ein Oel aus, während zugleich ein stechender Geruch auftritt, in welchem neben dem des Ammoniaks ein anderer, ähnlich dem von faulenden Krebsen bemerklich ist.

Bei der Destillation dieser Flüssigkeit gehen mit dem zuerst erscheinenden Wasser basische Körper über, welche sich anfangs in dem Wasser wieder auflösen. Wenn diese nicht mehr

reichlich übergehen, wechselt man die Vorlage und erhält noch eine kleine Menge eines schweren Oels. In der Retorte schwimmt nun auf dem Wasser noch eine Oelschichte, deren Menge verschieden ausfällt; sie ist um so gröfser, je später man bei der ersten Destillation die Vorlage wechselte. In diesem Oel sind einige der Basen enthalten, welche später bei dem schwerer flüchtigen Theil des Knochenöls beschrieben werden sollen.

Auf Zusatz von Kali scheidet sich aus dem Destillat der gröfste Theil des Oels aus und der Rest konnte durch Destillation der Flüssigkeit gewonnen und für sich gesammelt werden. Aufser Ammoniak enthielt das so gewonnene Product 4 oder 5 verschiedene Körper, welche sich nur durch fractionirte Destillation trennen liefsen. Bei 71° C. fing ein klares Oel an überzugehen, von dem A. nur wenig erhielt, bis das Thermometer auf 100° C. gestiegen war. Die Destillate wurden, so oft das Thermometer auf 6° gestiegen war, gesondert. Zwischen 116 und 121° destillirte eine grofse Menge über; dann stieg das Thermometer wieder schnell, worauf zwischen 132 und 138° wieder eine grofse Menge überging. Von hier an stieg der Siedepunct langsamer und gegen 152° zeigten sich die übergegangenen Producte schon verändert. Alle bei niedrigeren Temperaturen übergegangenen Oele lösten sich nämlich sogleich in Wasser, während dieses auf denselben schwamm und sich nur in einer sehr grofsen Menge von Wasser löste. Die Destillation wurde nun rascher fortgesetzt, bis das Thermometer auf 182° stand, zu welcher Zeit ein Tropfen des Destillates, wenn man denselben in eine Chlorkalklösung fallen liefs, sogleich die Reaction des Anilins gab. Alles nun noch Uebergehende wurde zusammengenommen; es war hauptsächlich Anilin.

Die einzelnen Producte wurden durch Destillation gereinigt. Bis jetzt hat Anderson erst das flüchtigste und das bei 132° siedende Oel untersucht. Das erstere nannte A. *Petinin* (von πετεινὸς, flüchtig), weil es die flüchtigste aller bis jetzt be-

kannten organischen Basen ist. Das zweite ist das früher schon von Anderson untersuchte *Picolin*.

Petinin $C_8 H_{10} N$ ist in dem flüchtigsten Antheil des Oels, mit viel Ammoniak vermengt, enthalten, von welchem man es durch fractionirte Destillation befreit. Es macht nur einen geringen Theil des Knochenöls aus.

Eigenschaften. Es ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, so dünnflüssig wie Aether und stark lichtbrechend. Es hat, wie Ammoniak, einen scharfen stechenden Geruch, der, in verdünntem Zustande, dem der faulen Aepfel ähnlich ist. Der Geschmack ist stechend und brennend. Es siedet bei etwa 79°. Es ist eine starke Basis, die rothes Lackmuspapier bläut, in Salzsäuredampf starken Rauch erzeugt und sich mit concentrirten Säuren unter starker Wärmeentwickelung verbindet. Es löst sich in jedem Verhältnifs in Wasser, Weingeist, Aether und verdünnter, nicht in concentrirter Kalilauge. Mit Goldchlorid giebt es einen unkrystallinischen gelben Niederschlag, der sich beim Kochen der Flüssigkeit nicht löst. Es fällt Eisenoxyd aus dessen Salzen. Ebenso verhält es sich gegen Kupferoxydsalze, doch löst es das gefällte Oxyd zu einer blauen Flüssigkeit auf.

Zusammensetzung. Das Petinin wurde über Kali getrocknet und rectificirt. Das Atomgewicht wurde aus dem Platindoppelsalze bestimmt. Dieses enthielt :

	I.	II.	III.		berechnet
Platin . . .	35,35	35,54	35,51	pC.	„
Atomgewicht .	910,3	891,2	898,5	„	900,0.

Analyse :

	berechnet	gefunden
C_8	66,66	66,66
H_{10}	13,88	13,97
N	19,44	„
	100,00.	

Die Petininsalze sind sehr leicht krystallisirbar, beständig

in Wasser löslich und die mit flüchtigen Säuren unzersetzt sublimirbar.

Schwefelsaures Petinin erhält man durch Neutralisation mit Schwefelsäure uud Abdampfen (wobei sich Petinin verflüchtigt) bis zum Syrup, worauf die Masse krystallinisch blättrig erstarrt. Die Krystalle reagiren stark sauer, sind sehr leicht in Wasser löslich und ziehen etwas Feuchtigkeit an.

Salpetersaures Petinin hinterbleibt beim Abdampfen und sublimirt in feinen, wolligen Krystallen.

Salzsaures Petinin bildet sich aus Salzsäure und trocknem Petinin unter starkem Erhitzen; sublimirt in feinen, nadelförmigen Krystallen.

Platindoppelsalz, $C_8\ H_{10}\ N$, $H\ Cl + Pt\ Cl_2$, entsteht bei Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung von Petinin aus concentrirten Flüssigkeiten als blafsgelber Niederschlag, den man durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser reinigt. Beim Erkalten der gesättigten Lösung scheidet es sich in goldgelben Schuppen wie Bleijodid aus. Auch in kaltem Wasser ist es ziemlich löslich.

Analyse :

	berechnet	gefunden
C_8	17,26	16,93
H_{11}	3,96	4,17
N	5,04	„
Cl_3	38,29	„
Pt	35,45	35,46
	100,00.	

Salzsaures Petinin - Quecksilberchlorid. Eine Petininlösung in Wasser läfst auf Zusatz von Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag fallen, der sich in viel Wasser beim Erwärmen löst und beim Erkalten krystallisirt. Leichter löst es sich in Weingeist und beim Erkalten scheiden sich schön silberglänzende Blättchen ab. Beim Kochen mit Wasser entweicht Pe-

tinin und es fällt ein weifses Pulver nieder. In verdünnter Salzsäure löst es sich in der Kälte leicht auf.

Beim Kochen des Petinins mit concentrirter Salpetersäure entweichen salpetrige Dämpfe, doch wird nur eine geringe Menge von Petinin zerstört. Chlorkalklösung greift es sogleich an; es entwickelt sich ein stechender Geruch; die Flüssigkeit bleibt farblos. Tröpfelt man Bromwasser auf Petinin, so setzt sich ein schweres Oel ab (vermuthlich Tribrompetinin C_5 H_7 Br_3 N), während bromwasserstoffsaures Petinin gelöst bleibt.

Picolin. Die zwischen 132 und 138° siedenden Theile der flüchtigen Producte wurden rectificirt, die zuerst und zuletzt übergehenden Antheile verworfen und so eine klare Flüssigkeit von allen Eigenschaften des Picolins erhalten. Mit Goldchlorid gab sie einen gelben Niederschlag, der aus heifsem Wasser in Nadeln krystallisirte. Die Analyse gab:

	berechnet	gefunden	
C_{12}	77,29	77,21	77,41
H_7	7,43	7,86	7,53
N	15,28	„	„
	100,00.		

Das Platindoppelsalz hinterliefs 32,88 pC. Platin (berechnet 32,94 pC.)

Diesen Resultaten zufolge ist das *Odorin* von Unverdorben ein Gemenge von Picolin mit mindestens noch einer Base, deren Eigenschaften später weiter untersucht werden sollen. Das Picolin findet sich in beträchtlicher Menge im Knochenöl und kann daraus leichter als aus Steinkohlenöl gewonnen werden.

Ueber die Einwirkung des Phosphorchlorids auf einige organische Substanzen *);

von *Cahours* **).

Cahours ist im Verlaufe seiner Untersuchung über diesen Gegenstand zu folgenden weiteren Resultaten gelangt.

Benzoylwasserstoff. Bringt man Phosphorchlorid mit Benzoylwasserstoff zusammen, so findet eine sehr heftige Einwirkung statt, so dafs ein Theil überdestillirt. Durch gelindes Erwärmen läfst sich noch mehr davon aufsammeln. Das Destillat ist ein Gemenge von zwei Körpern; zwischen 108—112° geht etwa $\frac{1}{4}$ des Ganzen über, und zwar eine ganz gleichartige Substanz. Die hierauf im Rückstande befindliche Flüssigkeit vermindert beim Vermischen mit Wasser ihr Volum beträchtlich; sie wird nach und nach mit Wasser, Kalilauge und abermals mit Wasser behandelt und hierauf destillirt, nachdem sie vorher mit Chlorcalcium entwässert worden. Nach dieser Reinigung siedet sie zwischen 206 und 208°.

Die zuerst erhaltene, gegen 110° siedende Flüssigkeit ist farblos und von starkem erstickendem Geruch. Ihr spec. Gewicht wurde zu 1,673 bei 14° gefunden. Beim Zusammenbringen mit Wasser verschwindet sie schnell unter Erwärmung und Bildung von Salzsäure und Phosphorsäure. Diese Substanz besitzt demnach die Eigenschaften und, wie die Analyse zeigte, auch die Zusammensetzung des *Phosphor-chloroxyds* von Wurtz; nämlich: $P Cl_3 O_2$. Eine Bestimmung der Dampfdichte gab dafür 5,372, die Rechnung verlangt 5,324.

Die weniger flüchtige Flüssigkeit, welche nach dem vorher beschriebenen Verfahren gereinigt worden, besitzt folgende

*) Vergl. diese Annal. LX, 254.

**) Auszug aus Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. XXIII.

Eigenschaften: sie ist farblos, von schwachem Geruch, ihr Dampf indessen sehr angreifend. Ihr spec. Gewicht ist 1,245 bei 16°. Sie ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von Kalilösung wird sie selbst in der Wärme nicht verändert. Die Analysen führten zu der Formel C_{14} H_6 Cl_2.

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	52,26	52,36	52,21	52,41
Wasserstoff	3,72	3,76	3,81	3,61
Chlor	44,02	43,80	43,92	„

Die Dampfdichte wurde zu 5,649 gefunden; obige Formel giebt 5,595 (4 Vol.)

Diese Verbindung unterscheidet sich von dem Bittermandelöl demnach dadurch, dafs die zwei Aeq. Sauerstoff desselben durch zwei Aeq. Chlor vertreten sind. Cahours nennt sie: *Chlorobenzol.* Die bei der Einwirkung des Phosphorchlorids auf Benzoylwasserstoff stattfindende Einwirkung läfst sich daher durch folgende einfache Gleichung ausdrücken:

$$P\,Cl_5 + C_{14}\,H_6\,O_2 = P\,Cl_3\,O_2 + C_{14}\,H_6\,Cl_2.$$

Durch eine alkoholische Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium wird Chlorobenzol heftig angegriffen, indem neben Chlorkalium ein perlmutterglänzender weifser Körper entsteht, den man durch Wasser leicht von ersterem befreien kann. Dieser neue Körper ist in kochendem Alkohol leicht löslich und wird beim Erkalten fast vollständig abgeschieden. Er schmilzt bei 64° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Erst bei viel höherer Temperatur siedet er unter theilweiser Zersetzung. Von selbst verdünnter Salpetersäure wird er heftig unter Bildung von Schwefelsäure und eines in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirenden, in Alkalien löslichen Körpers angegriffen. Die Analyse führte zu der Formel: C_{14} H_6 S_2; sie gab nämlich:

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	68,89	68,58	68,65	69,05
Wasserstoff	4,92	4,99	4,92	5,01
Schwefel	26,19	26,00	„	„
	100,00.			

Cahours nennt diese Substanz *Sulfobenzol*; in ihr sind die 2 Aeq. Sauerstoff des Benzoylwasserstoffs durch 2 Aeq. Schwefel ersetzt.

Benzoësäure. In der Kälte zeigt ein Gemenge von Benzoësäure und Phosphorchlorid keine Einwirkung, beim Erwärmen dagegen wird sie sehr lebhaft; es entwickelt sich eine reichliche Menge von Chlorwasserstoff und zugleich sammelt sich in der Vorlage eine sehr saure, rauchende Flüssigkeit, welche ein Gemenge von Phosphor-chloroxyd, Chlorbenzoyl und überschüssigem Phosphorchlorid ist. Destillirt man sie nochmals, so erhält man zwischen 109—112° reines Phosphor-chloroxyd; das bei 195—200° Uebergehende besteht fast nur aus Chlorbenzoyl, das man von der ersteren, beigemengten Verbindung durch Behandlung mit wenig Wasser befreit. Ihr Siedepunct ist hiernach 196° und ihr spec. Gewicht 1,250 bei 15°. Die Analyse führte zur Formel: C_{14} H_5 Cl O_2 und die Dampfdichte wurde zu 4,987 gefunden. Nach obiger Formel berechnet ist dieselbe (4 Vol.) = 4,901. Zum weiteren Nachweis der Identität der auf diesem Wege erhaltenen Verbindung mit dem von Wöhler und Liebig untersuchten Chlorbenzoyl, stellte Cahours durch Aussetzen derselben an feuchte Luft *Benzoësäure*, durch Zusammenbringen mit Alkohol *Benzoëäther* und durch Behandlung mit Ammoniak *Benzamid* dar. Alle diese Substanzen besafsen die Eigenschaften und die Zusammensetzung der auf anderem Wege dargestellten Verbindungen.

Die beim Erwärmen von Benzoësäure mit Phosphorchlorid stattfindende Reaction läfst sich demnach durch die Gleichung :

$P Cl_5 + C_{14} H_6 O_4 = P Cl_3 O_2 + C_{14} H_5 Cl O_2 + Cl H$

darstellen.

Benzoësaures Kali verhält sich mit Phosphorchlorid wie Benzoësäure. Benzoësaures Aethyloxyd und Methyloxyd lassen sich dagegen mit Phosphorchlorid erhitzen, ohne dafs die geringste Einwirkung stattfindet.

Nitrobenzoësäure wird in der Kälte von Phosphorchlorid nicht angegriffen, beim Erwärmen aber destillirt eine gelbliche Flüssigkeit über, deren Siedepunct von 108—270° allmählig steigt. Sammelt man die zuletzt übergehenden Portionen für sich, behandelt sie mit kaltem Wasser und destillirt sie über Chlorcalcium, so erhält man eine zwischen 265—268° siedende, schwere Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich ist, an feuchter Luft sich allmählig in Salzsäure und schöne Krystalle von Nitrobenzoësäure zersetzt. Schneller tritt diese Zersetzung beim Kochen mit concentrirter Kalilauge ein. Die Analyse dieses Körpers führte zur Formel : $C_{14} H_4 Cl N O_6$; sie gab :

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	45,25	44,91	44,78	45,48
Wasserstoff	2,15	2,46	2,27	2,29
Chlor	19,08	18,40	»	»
Stickstoff	7,63	7,39	»	»
Sauerstoff	25,89	»	»	»
	100,00.			

Es wäre dieses demnach Chlorbenzoyl, worin 1 Aeq. H durch $N O_4$ vertreten ist. Trocknes Ammoniakgas giebt damit eine feste Masse, die sich in kochendem Wasser ziemlich leicht löst und beim Erkalten in gelben Nadeln wieder abscheidet. Es ist diefs wahrscheinlich das kürzlich von Field beschriebene Nitrobenzamid.

Zimmtöl und Zimmtsäure. Zimmtöl wird von Phosphorchlorid heftig angegriffen; es entweicht viel Salzsäure und die Mischung wird dick und schleimig. Erhitzt man, so destillirt

nur eine sehr geringe Menge einer Flüssigkeit über und der Rückstand bläht sich stark auf. Die hierbei stattfindende Reaction wurde nicht weiter untersucht.

Eine weit einfachere Reaction findet beim Erwärmen von Phosphorchlorid mit Zimmtsäure statt, dieselbe, welche bei der Benzoësäure beobachtet wurde. Neben Phosphorchloroxyd enthält das Destillat eine Substanz, welche man rein erhält, wenn man das zwischen 250 und 265° Uebergehende mit wenig kaltem Wasser behandelt und über Chlorcalcium rectificirt. So gereinigt stellt sie eine schwach gelbliche Flüssigkeit dar, welche zwischen 260—262° siedet. Ihr spec. Gewicht ist 1,207 bei 16°. An feuchter Luft geht sie schnell in Salzsäure und Zimmtsäure über. Die Analysen stimmen mit der Formel: $C_{18} H_7 Cl O_2$ überein, wonach sie das bis jetzt noch nicht bekannte Cinnamylchlorür darstellt.

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	64,90	64,60	64,51	64,67
Wasserstoff	4,20	4,50	3,93	4,03
Chlor	21,28	21,60	„	21,20
Sauerstoff	9,62	„	„	„
	100,00.			

Giefst man auf diesen Körper Alkohol, so erhitzt sich die Mischung und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein schweres Oel ab, das die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Zimmtsäureäthers besitzt. Mit trocknem Ammoniakgas liefert das Cinnamylchlorür Salmiak und eine feste weifse Substanz, welche sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten in feinen Nadeln wieder abscheidet.

Das Cinnamylchlorür erhitzt sich heftig in Berührung mit Anilin; man erhält eine feste Substanz, die durch Waschen mit Wasser und verdünntem Alkali gereinigt, sich in warmem Alkohol leicht löst und beim Erkalten in feinen Nadeln wieder ausscheidet. Bei wenig erhöhter Temperatur schmilzt dieser

Körper und destillirt bei weiterem Erhitzen über. Kalilauge greift ihn selbst beim Erwärmen kaum an; über Kalihydrat destillirt wird er in Zimmtsäure und Anilin zerlegt. Die Analyse gab :

	berechnet	gefunden	
C_{30}	80,66	80,39	80,52
H_{13}	5,83	6,06	6,20
N	6,35	6,41	„
O_2	7,16	„	„
	100,00.		

Diese dem Benzanilid analoge Substanz nennt Cahours Cinnanilid.

Das wiederholt über Cyankalium oder Cyanquecksilber destillirte Cinnamylchlorür wird zersetzt; es entsteht Chlorkalium oder Chlorquecksilber und man erhält eine Flüssigkeit, welche sich an der Luft ziemlich rasch bräunt. Cahours konnte diese Verbindung nicht von Chlor befreien, hält sie indessen, der Analyse und Bildung nach, für Cinnamylcyanür. An der Luft zersetzt sie sich in Blausäure und Zimmtsäure. Die Analyse gab:

	berechnet	gefunden
C_{20}	76,35	72,23
H_7	4,45	4,39
N	9,01	7,44
O_2	10,19	„
	100,00.	

Kümmelöl und Cuminsäure. Kümmelöl verhält sich gegen Phosphorchlorid wie das Bittermandelöl; die Umsetzung geht leicht und vollständig vor sich; neben Phosphorchloroxyd erhält man eine bei 255—260° siedende Flüssigkeit, die man, wie früher angegeben, von Phosphorchloroxyd reinigt. In reinem Zustande ist das hierbei erhaltene Product eine farblose Flüssigkeit, die im Geruch mit derartigen gechlorten Substanzen Aehnlichkeit hat. Sie ist schwerer als Wasser, worin sie un-

löslich ist; in Alkohol und Aether löst sie sich leicht auf. Eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat zersetzt sie unter Bildung von Chlorkalium und einer klebrigen Substanz von widrigem Geruch. Die Analyse führte zur Formel: C_{20} H_{12} Cl_2; sie gab:

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	59,16	60,15	59,87	60,00
Wasserstoff	5,92	6,19	6,02	6,11
Chlor	34,92	33,96	„	34,40
	100,00.			

Diese Verbindung, welche Cahours *Chlorocuminol* nennt, unterscheidet sich von dem Kümmelöl durch 2 Aeq. Chlor, welche dieselbe an der Stelle von 2 Aeq. Sauerstoff enthält.

Auch die Cuminsäure verhält sich gegen Phosphorchlorid wie die Benzoësäure; beide Substanzen wirken erst bei einer Temperatur von 50—60° aufeinander, es geht Salzsäure weg und bei derselben Behandlung, wie es früher angegeben wurde, erhält man aufser Phosphorchloroxyd *Cumylchlorid*, das zwischen 256 und 258° siedet. Es ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 1,070 spec. Gewicht bei 15°. An feuchter Luft zersetzt sich dasselbe in Salzsäure und Cuminsäure, schneller beim Kochen mit Kalilauge. In Berührung mit starkem Alkohol erhitzt es sich stark und Wasser scheidet nun ein leichtes Oel ab, das die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Cuminsäureäthers besitzt.

Die Analyse führte zur Formel: C_{20} H_{11} Cl O_2.

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	65,79	65,77	65,85	65,63
Wasserstoff	6,03	6,35	6,18	5,98
Chlor	19,41	19,70	„	19,72
Sauerstoff	8,77	„	„	„
	100,00.			

Bei der Behandlung mit trocknem Ammoniakgas entsteht neben Salmiak Cuminamid. In Berührung mit Anilin erhitzt sich das Cuminchlorid stark und es entsteht eine Verbindung, welche nach dem Waschen mit einer verdünnten Kalilösung und zweimaliger Krystallisation aus Alkohol in seideglänzenden, der Benzoësäure ähnlich sehenden Nadeln erhalten wird. Die Analysen stimmen mit der Formel : C_{32} H_{17} NO_2 überein.

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	80,28	80,32	80,34
Wasserstoff	7,11	7,14	7,01
Stickstoff	5,92	6,08	„
Sauerstoff	6,69	„	„
	100,00.		

Diese Verbindung ist demnach dem Benzanilid analog und Cahours nennt sie daher *Cumanilid.*

Benzilsäure wirkt in der Wärme lebhaft auf Phosphorchlorid ein und es destillirt neben Phosphorchloroxyd eine erst über 250° siedende Flüssigkeit über, welche auf die im Vorhergehenden wiederholt angegebene Weise gereinigt, als farblose, schwere Flüssigkeit erhalten wird, die einen starken Geruch besitzt und gegen 270° siedet. An feuchter Luft zersetzt sie sich schnell in Salzsäure und Benzilsäure. Starke Kalilauge zersetzt sie in der Wärme rasch auf gleiche Weise. Ammoniak und Anilin geben damit krystallisirte Verbindungen, welche nicht weiter untersucht wurden. Die Analyse führte zur Formel : C_{28} H_{11} Cl O_4.

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	68,18	68,36	68,41
Wasserstoff	4,46	4,38	4,58
Chlor	14,35	14,00	„
Sauerstoff	13,01	„	„
	100,00.		

Diese dem Benzoylchlorür analoge Substanz nennt Cahours *Benzilchlorür.*

Benzoïn wird von Phosphorchlorid gleichfalls unter Bildung von Phosphorchloroxyd angegriffen; doch ist die hierbei stattfindende Zersetzung weniger einfach und wurde nicht weiter untersucht.

Anisylsäure und Phosphorchlorid zeigen eine heftige Einwirkung auf einander; neben Phosphorchloroxyd und Salzsäure erhält man wie früher eine im reinen Zustande farblose Flüssigkeit von 1,261 spec. Gewicht bei 15°. Sie siedet bei 262°. An feuchter Luft zersetzt sie sich in Salzsäure und Anisylsäure, mit Alkohol giebt sie Anissäureäther. Durch die Analyse ergab sich die Formel : C_{16} H_7 Cl O_4.

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	56,33	56,13	56,09	55,94
Wasserstoff	4,10	4,26	4,28	4,35
Chlor	20,78	20,95	„	21,01
Sauerstoff	18,79	„	„	„
	100,00.			

Dieser Verbindung gehört demnach der Name : Anisylchlorür zu.

Durch trocknes Ammoniakgas erhält man daraus eine in Alkohol lösliche Verbindung, welche sich beim freiwilligen Verdampfen in schönen Prismen ausscheidet. Die Zusammensetzung derselben ist :

	berechnet	gefunden
C_{16}	63,51	63,43
H_9	5,95	6,01
N	9,36	9,48
O_4	21,18	„
	100,00.	

Es ist diefs demnach *Anisamid*, das man auch durch Behandlung von Anisäther mit Ammoniak erhalten kann.

Mit Anilin erwärmt sich Anisylchlorür stark und es entsteht eine feste Masse, woraus nach wiederholten Krystallisationen aus Alkohol feine Nadeln erhalten werden, die bei gelinder Wärme in der Form von sehr glänzenden, weifsen Nadeln sublimiren.

	berechnet	gefunden	
C_{28}	73,96	74,16	73,71
H_{13}	5,72	5,83	5,87
N	6,23	6,44	„
O_4	14,06	„	„
	100,00.		

Diese dem Benzanilid entsprechende Substanz bezeichnet Cahours mit dem Namen : *Anisanilid.*

Anisylwasserstoff wird heftig von Phosphorchlorid angegriffen; es entweicht viel Gas, die Mischung wird dick und es condensirt sich nur eine geringe Menge einer Flüssigkeit, welche aufser Phosphorchloroxyd ein neutrales, stark nach Terpentin riechendes Oel enthält.

Auch *Nitranissäure* giebt bei gleicher Behandlung in der Wärme eine dunkelgelbe, bei hoher Temperatur siedende Flüssigkeit, welche sich an der Luft in Salzsäure und Nitranissäure umsetzt und welche mit Alkohol Nitranisäther liefert. Diesen Eigenschaften nach ist es wahrscheinlich die dem Nitrobenzoylchlorür entsprechende Verbindung der Anisylsäure.

Bei allen diesen Zersetzungen findet demnach die gleiche Reaction statt; Phosphorchlorid giebt an die damit in Berührung gebrachten Körper 2 Aeq. Chlor ab und entzieht ihnen dafür 2 Aeq. Sauerstoff.

Ueber eine natürliche borsaure Verbindung;

von *G. L. Ulex.*

Unter den Salpeterschichten des südlichen Peru finden sich weifse knollige Massen, die dort Tiza genannt werden. Aus der Angabe : dafs man das Quintal (120 Pfd.) für 8—10 Dollars zu liefern im Stande ist, kann man auf das nicht seltene Vorkommen derselben schliefsen. Sie sind von der Gröfse einer Haselnufs bis zu der einer mäfsigen Kartoffel, und gleichem in ihrem Aeufsern frappant dem Aluminit von Halle, auf dem Bruch aber zeigt sich die Masse aus weifsen, zarten, seidenglänzenden, in einander verfilzten Krystallfasern bestehend, welche begierig Wasser aufsaugen und einen schwach salzigen Geschmack besitzen.

Eingebettet in den Knollen finden sich zuweilen scharfkantige Brocken von Andesit, von quarzigen und thonigen Gesteinen, *immer* aber grofse rhombische Prismen von Brogniartin.

„Die Form der Krystallfasern unterm Mikroscop", schreibt mir Frankenheim, „verhält sich wie ein 6seitiges Prisma, vielleicht rhombisches Prisma, mit Abstumpfung der spitzern Kante und in einer gewissen Lage mit gerader, in einer andern mit schiefer Endigung. Goniometrische Messung der Winkel war nicht möglich."

Spec. Gew. 1,8. V. d. L. unter Aufblähen leicht zu einem farblosen Glase schmelzend, das auch nach dem Erkalten klar bleibt. Mit Schwefelsäure befeuchtet, die Flamme grün färbend. Im Glasröhrchen giebt es Wasser ohne saure oder alkalische Reaction. In kaltem Wasser kaum, in siedendem schwer löslich, die Lösung reagirt alkalisch. In Säuren leicht ohne Brausen löslich.

Die qualitative Prüfung ergiebt Kalk, Natron, Borsäure, Wasser; ferner Chlor, Salpetersäure und Schwefelsäure. Die

Vermuthung, dafs die letztern drei Bestandtheile von zufälligen Verunreinigungen durch Chlornatrium, Natronsalpeter und Brogniartin herrühren könnten, wurde durch das Auswaschen derselben bestätigt; nach demselben erkannte man unterm Mikroscop noch deutlich die unversehrten Prismen.

Letztere, bei 25—30° getrocknet, wo kein weiterer Gewichtsverlust eintrat, wurden analysirt.

Glühverlust von 1 Grm. der Substanz: 0,26—0,258.

Zersetzung durch Fluorwasserstoffsäure und Zusatz von Schwefelsäure ergab nach dem Glühen: 0,580—0,585 an schwefelsauren Salzen.

In ihnen gefunden durch Auflösen in salzsäurehaltigem Wasser, Uebersättigung mit Ammoniak und Fällung mit Oxalsäure: 0,28 kohlensaurer Kalk = 0,157 Kalk und 0,284 = 0,159 Kalk.

Durch Zusatz von Chlorwasserstoffs. und Chlorbarium: 0,98 schwefelsaurer Baryt = 0,336 Schwefelsäure; hiervon kommen:

0,221 Schwefelsäure zu
0,157 Kalk; und
0,115 Schwefelsäure zu
0,088 Natron

0,581 schwefelsaurer Kalk und schwefelsaures Natron.

Fällung des überschüssigen Baryts durch Schwefelsäure, Eindampfen und Glühen: 0,205 schwefelsaures Natron = 0,089 Natron.

	gefunden				berechnet	
Wasser	26,0	25,8	10 Aeq.	Wasser	90,0	25,92
Kalk	15,7	15,9	2 „	Kalk	56,0	16,13
Natron	8,8	8,8	1 „	Natron	31,2	8,99
Borsäure	49,5	49,5	5 „	Borsäure	170,0	48,96
	100,0	100,0			347,2	100,00.

Die Formel der borsauren Verbindung ist, wenn man das Verhältnifs der Borsäure zum Natron wie im Borax annimmt:

$$\dot{Na}\,\ddot{Bo}_2 + \dot{Ca}_3\,\ddot{Bo}_3 + 10\,\dot{H}.$$

Hayes hat ein Mineral Hydroborocalcit beschrieben, das in den dürren Ebenen von Iquique in Peru, in Gesellschaft von dem, mit dem Namen Pickingerit belegten, Magnesiaalaun vorkommt. Seine Bestandtheile sind Borsäure, Kalk und Wasser, ohne quantitative Angabe derselben. Er fand bis zu ½ Zoll lange klinorhombische Krystalle mit mikrodiagonaler Abweichung. So grofse und deutliche Krystalle zeigen sich bei der obigen borsauren Verbindung nicht, im Uebrigen pafst die Beschreibung recht gut. Das Natron könnte wohl übersehen seyn. Aber Magnesiaalaun begleitet nicht die von mir untersuchten Massen, denn weder Magnesia noch Thonerde kommen mit ihnen vor; statt dessen der oben erwähnte Brogniartin. Es läfst sich demnach nicht mit Bestimmtheit die Identität der beiden borsauren Verbindungen beurtheilen; sie ist jedoch wahrscheinlich *).

Ueber die Brogniartin-(Glauberit-)Krystalle schreibt mir Frankenheim, den ich um die Bestimmung derselben bat: „Die Form ist ganz gleich Brogniartin; die Winkel variiren blofs in den Minuten und nur die Ausbildung ist etwas verschieden; die Fläche f, welche bei Philipps und Naumann vorherrscht, habe ich nicht; in Ihren Krystallen herrscht dafür n vor; aufserdem habe ich Philipps Fläche P und M und ein Paar, die ihm fehlen. Auch die Spaltungsrichtungen finde ich nicht so ganz wie er; aber an der Uebereinstimmung der Form ist kein Zweifel, und da Sie die Zusammensetzung ebenfalls $\dot{Na}\,\ddot{S} + \dot{Ca}\,\ddot{S}$ gefunden haben, so sind die grofsen Krystalle unstreitig Brogniartin. Der Boraxgehalt rührt wohl von Einmengung Ihres andern Salzes her.“

*) Es kann wohl keinem Zweifel unterworfen seyn, dafs das vom Verf. analysirte Mineral, wirklich der Hydroborocalcit von Hayes ist. Hrn. Ulex verdankt man demnach die Kenntnifs der wahren Zusammensetzung dieses Minerals. — Der Name Hydroborocalcit könnte dann wohl in den etwas richtigeren *Boronatrocalcit* umgeändert werden. d. R.

Die Krystalle sind 1—1½ Zoll lang; bald unversehrt und wasserhell, bald weifs und aufgeblättert, die Zwischenräume mit dem vorhin beschriebenen Mineral ausgefüllt. Spec. Gew. 2,64. Spröde. Härte 2,5—3,0. Decrepitirt beim Erhitzen und giebt nur Spuren von Wasser. V. d. L. schmilzt es leicht zu einem klaren Glase, das beim Erkalten sich trübt. Mit saurem schwefelsaurem Kali und Flufsspath anfänglich grüne Flamme; ungleich deutlicher erhält man letztere Reaction, wenn man das gepulverte Mineral auswäscht und den Rückstand auf gleiche Weise behandelt.

Enthält Schwefelsäure, Kalk, Natron und Borsäure. Der Gehalt an Borsäure variirt in den verschiedenen Krystallen von 1—5 pC. und mit ihr das Verhältnifs der Basen und der Schwefelsäure; sie fehlt aber selbst in den klarsten Krystallen nicht.

Eine Analyse ergab:

	gefunden		berechnet
Kalk	19,6	1 Aeq. Kalk	20,40
Natron	21,9	1 „ Natron	22,35
Schwefelsäure	55,0	2 „ Schwefelsäure	57,25
Borsäure	3,5		100,00.
	100,00.		

Notiz über ein chromsaures Kupferoxyd-Kali;

von *A. Knop* d. j.

Diese von Hrn. Knop entdeckte Verbindung bildet ein rein hellbraunes, im Sonnenschein schimmerndes Pulver, welches aus mikroscopischen, durchscheinenden sechsseitigen Tafeln besteht. In Wasser ist es so gut wie unlöslich. In kohlensaurem und kaustischem Ammoniak ist es mit tief grüner Farbe löslich. Aus einer warm gesättigten Lösung setzt sich beim Erkalten ein

Salz in stark glänzenden, grünen, in's Goldgelbe spielenden Prismen ab, welches der Beschreibung nach das von Malaguti auf anderem Wege dargestellte chromsaure Kupferoxyd-Ammoniak zu seyn scheint.

Dieses Kali-Doppelsalz bildet sich sogleich, wenn man frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali übergiefst; ferner erhält man es, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einem Ueberschufs einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali vermischt und dann allmälig kaustisches Kali zusetzt. Der gebildete Niederschlag ist anfangs heller, wird aber später krystallinisch und dunkler.

Beim Glühen giebt das Salz Wasser und Sauerstoffgas und hinterläfst ein Gemenge von Kupferoxyd und Chromoxyd mit neutralem chromsaurem Kali, welches letztere sich wenigstens partiell durch Wasser ausziehen läfst.

Zur Analyse wurde das über Schwefelsäure getrocknete Salz in Salzsäure aufgelöst, das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und auf die gewöhnliche Weise als geglühtes Kupferoxyd gewogen.

Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Austreibung des überschüssigen Gases gekocht und das Chromoxyd durch Ammoniak gefällt. Nachdem es sich durch längeres Kochen vollständig abgeschieden hatte, wurde es abfiltrirt, nach dem Glühen gewogen und als Chromsäure berechnet.

Die davon abfiltrirte Lösung wurde zur Trockne verdunstet und das Salz im Platintiegel bis zur Verflüchtigung des Salmiaks erhitzt. Der Kaligehalt wurde dann als Chlorkalium gewogen.

Bei drei Analysen, angestellt mit 1,478, 1,166 und 0,944 Grm. Salz von verschiedener Bereitung wurden folgende Mengen erhalten :

Chromsäure	43,549	42,665	43,261
Kupferoxyd	36,814	37,135	35,916
Kali	13,735	13,834	14,000.

Diese Zahlen entsprechen für das wasserfreie Salz der Formel : $\dot{K}\,\ddot{C}r + \dot{C}u^3\,\ddot{C}r^2$. Beim Glühen mufs es dann, indem sich die Chromsäure im chromsauren Kupferoxyd in Chromoxyd verwandelt, 3 Atome Sauerstoff verlieren, entsprechend 6,732 pC. Durch die Differenz im Glühverlust liefs sich dann der Wassergehalt bestimmen.

6,357 Grm. Salz verloren beim Glühen 0,905 oder 14,236 pC. an Wasser und Sauerstoff. Ein zweiter Versuch mit nur 1,382 Salz gab 13,821 pC. Glühverlust. Von der ersten Zahl 14,236 die 6,732 Sauerstoff abgezogen, bleiben 7,504 für Wasser, dessen Sauerstoffgehalt gleich ist dem des Kupferoxyds, dessen Menge also 3 Atomen entspricht. Der theoretische Glühverlust an Wasser und Sauerstoff beträgt dann 14,580 pC., was sich dem gefundenen hinreichend nähert.

Hiernach besteht das unveränderte Salz aus $\dot{K}\,\ddot{C}r + \dot{C}u^3\,\ddot{C}r + 3\,\dot{H}$, was vielleicht richtiger durch $(\dot{K}\,\ddot{C}r + 2\,\dot{C}u\,\ddot{C}r + \dot{C}u\,\dot{H}) + 2\,\dot{H}$ auszudrücken ist. Die hiernach berechnete procentische Zusammensetzung ist :

Chromsäure	43,878
Kupferoxyd	34,579
Kali	13,695
Wasser	7,848.

W.

Ueber die Bestimmung des Stärkemehls auf nassem Wege;

von *H. Schwarz.*

Krocker's Versuche *) haben gezeigt, dafs es nicht unmöglich ist, das Stärkemehl quantitativ genau in Traubenzucker

*) Diese Annal. Bd. LVIII, S. 212.

überzuführen. Er selbst bestimmt dann den entstandenen Zucker in dem Will'schen Apparat aus der bei der Gährung entweichenden Menge Kohlensäure. Ich glaube, dafs die Barreswil'sche Methode, den Traubenzucker mittelst einer Kupferlösung zu bestimmen, in Beziehung auf den Aufwand an Zeit den Vorzug verdient. Zu diesem Ende verschaffe man sich zuerst eine stark alkalische Lösung von Kupferoxyd; diefs geschieht mit Hülfe der Weinsäure, die durch Bildung von Doppelsalzen die Fällung des Kupferoxyds verhindert. Die passenden Verhältnisse sind :

50 Grm. KO + HO + $\overline{T}$
20 „ NaO + CO^2
40 „ KO + HO in 200 CC. Wasser gelöst.

Andererseits werden 30 Grm. CuO + SO^3 + 5 Aq. in 100 CC. Wasser gelöst.

Beide Flüssigkeiten vermischt geben ein dunkelblaues Liquidum, das filtrirt und auf ½ Litre aufgefüllt wird.

Hat man ganz reine Stärke, so werden davon, nachdem sie gut getrocknet, 10 Grm. abgewogen und mittelst Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker übergeführt. Man bringt die Flüssigkeit in das halbe Litermafs und completirt ebenfalls bis zu 500 CC.

Statt der reinen Stärke kann man auch die äquivalente Menge Rohrzucker (weifsen Kandis) abwiegen und in Traubenzucker überführen.

10 Grm. Stärkemehl entsprechen 10,555 Grm. Rohrzucker.

Von dieser Normalstärkelösung setzt man zu 50 CC. der Kupferlösung unter beständigem Kochen so lange zu, bis dieselbe unter Bildung von Kupferoxydul gänzlich entfärbt ist und notirt sich die verbrauchte Menge. Es sey diefs z. B. ein Volumen von 50 CC., so entspricht diefs 1 Grm. reine Stärke.

Behandle ich nun 10 Grm. Mehl etc. ganz auf dieselbe Weise, fülle die erzeugte Stärkezuckerlösung ebenfalls auf ½ Litre auf

und versuche nun die Reduction derselben 50 CC. Kupferlösung, so werde ich natürlich dazu ein gröfseres Volumen, z. B. 75 CC., bedürfen. Diese 75 CC. entsprechen daher 1 Grm. reinem Stärkemehl; die ganzen 500 CC. daher 6,666 Grm.; die 10 Grm. Mehl enthalten daher 6,666 Grm. $C^{12} H^{10} O^{10}$ oder 66,66 pC. Stärke.

Bestimmung der salpetrigen Säure.

Bei Gelegenheit der Analyse einiger salpetrigsauren Salze habe ich zur directen Bestimmung der NO^3 die Eigenschaft derselben benutzt, sich mit Harnstoff augenblicklich in CO^2 und N zu zersetzen *). $C^2 N^2 H^4 O^2 + 2 NO^3 = 2 (CO^2) + 4 N + 4 (HO)$.

Man bringt zu diesem Ende das Salz in das eine Kölbchen des Fresenius-Will'schen Apparats, fügt eine Lösung von Harnstoff zu, setzt den Pfropfen auf, wiegt und läfst nun die SO^3 übersteigen. Die Operation vollendet sich rasch und nachdem man hinlänglich atmosphärische Luft durchgesogen hat, findet man durch Wägung sehr genau die weggegangene Menge CO^2 und N.

Ein Gewichtsverlust = 1,000 entspricht hierbei 0,7600 salpetriger Säure.

So fand ich bei einem Doppelsalz von salpetrigsaurem Bleioxyd-Kali, das mir Herr Prof. Fischer übergab:

	I.	II.
NO^3	28,91 pC.	29,33 pC.

Aus den Bestimmungen des PbO und KaO ergaben sich als Rest 29,20 pC. NO^3.

---

*) Millon hat neuerdings dieselbe Reaction zur Bestimmung des Harnstoffs angewandt. (Diese Annal. LXVIII, 370.) d. R.

Aventurinähnliche Porzellanglasur;

von *A. Wächter.*

Dem Aventuringlase ertheilt nach Wöhler's Untersuchung, eine krystallinische Ausscheidung von metallischem Kupfer aus der durch Eisenoxyd braun gefärbten Grundmasse seinen goldartigen Schimmer.

In der aventurinähnlichen Porzellanglasur bringt eine krystallinische Ausscheidung von grünem Chromoxyd aus der braunen eisenhaltigen Grundmasse der Glasur eine ähnliche Wirkung hervor.

Die Glasur bereite ich folgendermafsen :

31 Theile feingeschlemmter trockener Porzellanerde von Halle,
43 „ feingeschlemmten trocknen Quarzsand,
14 „ „ „ Gyps,
12 „ feingeschlemmter trockener Porzellanscherben,

werden mit 300 Theilen Wasser angerührt und durch wiederholtes Seihen durch Leinewandsiebe darin feinzertheilt und innig gemengt.

Zu diesem Glasurbrei werden unter stetem Umrühren, einzeln nach einander die wässerigen Lösungen von :

19 Theilen doppelt-chromsaurem Kali,
100 „ Eisenvitriol,
47 „ Bleizucker

geschüttet und hierauf soviel Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt, dafs das Eisen vollständig gefällt ist. Die Kali- und Ammoniaksalze werden durch mehrmaliges Decantiren mit Brunnenwasser entfernt.

In das so erhaltene breiartige Gemenge der aufgeführten Glasurmaterialien mit chromsauren Blei- und Eisenoxyden werden die verglühten Porzellangeschirre getaucht, wie es beim Glasuren üblich ist und dann im Porzellanofen gaar gebrannt.

Hiernach sind sie mit einer braunen Glasur überzogen, welche im reflectirten Licht mit einer unzähligen Menge kleiner Goldflitterchen erfüllt erscheint.

Ein abgesplittertes Stückchen der Glasur zeigt unter dem Mikroscop im durchfallenden Lichte ein bräunliches klares Glas, in dem viele durchsichtige grüne sechsseitige Täfelchen von Chromoxyd und einzelne bräunliche (vielleicht Chromoxyd-Eisenoxyd) schwimmen. Beim langsamen Erkalten der Glasur im Porzellanofen scheidet sich also das Chromoxyd aus der mit Eisenoxyd gesättigten Glasurmasse (einem Kali-Kalk-Thonerde-Silicat) krystallinisch aus und scheint durch die bräunliche Grundmasse mit Goldfarbe. Wird die Aventuringlasur mit einer gleichen Menge farbloser Porzellanglasur vermischt, so erscheint nach dem Brennen die glasige Grundmasse nicht mehr braun, sondern hellgrüngrau und die ausgeschiedenen Krystallflitter auch im reflectirten Licht mit ihrer natürlichen grünen Farbe.

Ueber das Piperin;

von *Theodor Werthheim* *).

Man hat in neuester Zeit wiederholt den Versuch gemacht, aus den bisher bekannten Daten mit Hülfe des Raisonnements eine allgemeine Ansicht über die Natur und Constitution der Alkaloïde abzuleiten. Die Chemiker, die sich diese Aufgabe stellten, mufsten jedoch hierbei bald die Ueberzeugung gewinnen, wie unzureichend das vorliegende Material von Erfahrungen für einen derartigen Zweck sey. Ich glaube defshalb, dafs der kleinste Beitrag zur speciellen Geschichte einzelner Körper

*) Aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie zu Wien.

aus dieser Classe von Verbindungen erwünscht seyn mufs und in dieser Erwartung nehme ich keinen Anstand, die Ergebnisse einiger Versuche über das Piperin zu veröffentlichen. — Bereits vor geraumer Zeit habe ich gemeinschaftlich mit meinem Freunde, Herrn Prof. Rochleder zu Lemberg, eine vorläufige Notiz über diesen Gegenstand in Liebig's Annalen (Bd. LIV, S. 254) mitgetheilt. Die Details der Untersuchung, die ich hier folgen lasse, sind einem grofsen Theile nach von uns beiden gemeinschaftlich ausgeführt worden; für die meisten der erhaltenen Zahlenresultate bin ich jedoch allein verantwortlich, da die allzu grofse Entfernung unserer Wohnorte die gemeinschaftliche Durchführung unmöglich machte. Diese Erklärung bin ich den Interessen meines Freundes schuldig, auf dessen Aufforderung ich die Redaction unserer gemeinschaftlichen Arbeit übernahm, um dieselbe sofort dem Drucke zu übergeben.

Die bisherigen Versuche in Betreff des Piperins beschränken sich auf einige Elementaranalysen desselben. Allein man weifs, wie schwankend und unzuverlässig ohne die Controle von Zersetzungen und Verbindungen die Resultate sind, welche die Elementaranalyse selbst in der Hand der gewandtesten Experimentatoren für die Feststellung der Zusammensetzung hoch zusammengesetzter organischer Verbindungen liefert. Unsere erste Bemühung war defshalb dahin gerichtet, wo möglich das reine Platindoppelsalz darzustellen. Diefs gelang uns vollständig. Wir erhielten das Platindoppelsalz in sehr schönen ausgebildeten Krystallen des hemiorthotypen Systems von prächtiger dunkel-orangenrother Farbe. Man mufs zu diesem Ende eine concentrirte alkoholische Auflösung von mehrfach umkrystallisirtem Piperin mit einer concentrirten weingeistigen Auflösung von Platinchlorid versetzen und die Mischung, nachdem man einen Ueberschufs von concentrirter Salzsäure hinzugefügt hat, mehrere Tage lang der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach Verlauf von 12—24 Stunden zeigen sich die ersten Krystalle;

ihre Menge nimmt dann fortwährend zu und man erhält, wenn man hinlänglich concentrirte Auflösungen angewendet hat, eine sehr reichliche Ausbeute. Die Krystalle, die man auf diese Weise erhält, sind so grofs und compact, dafs man sie auf einem Trichter mit etwas enger Mündung ohne Verlust sammeln und durch Bespülen mit starkem Weingeiste von der anhängenden Mutterlauge befreien kann. Das so dargestellte Piperin-Platinchlorid ist im Wasser äufserst wenig löslich; in Berührung mit gröfseren Mengen davon scheint es eine theilweise Zersetzung zu erleiden, wobei Salzsäure frei und dem Anscheine nach unverändertes Piperin ausgeschieden wird. Auf die Zunge gebracht, verursacht es einen stark brennenden Geschmack, der vielleicht durch diese Zersetzung bedingt ist. In kaltem Weingeist ist das Piperin-Platinchlorid ziemlich leicht auflöslich, weit löslicher aber in kochendem Alkohol. Bei der Abkühlung wird fast die ganze Menge als feurig orangegelbes krystallinisches Pulver ausgeschieden. Das Piperin-Platinchlorid läfst sich unverändert bei 100° trocknen; bei nicht viel höherer Temperatur schmilzt es und zersetzt sich unter starkem Aufblähen. Die Analyse des Piperin-Platinchlorides gab folgende Resultate :

1) 0,3967 Grm. der Verbindung hinterliefsen beim Glühen im Platintiegel 0,0500 Grm. metallisches Platin.

2) 0,7983 Grm. hinterliefsen beim Glühen im Platintiegel 0,1010 Grm. metallisches Platin.

3) 0,5877 Grm. hinterliefsen, auf dieselbe Weise behandelt, 0,0749 Grm. metall. Platin.

4) 0,6552 Grm. hinterliefsen endl. 0,0837 Grm. metall. Platin.

Ferner gaben :

1) 0,3196 Grm. Substanz bei der Verbrennung mittelst Kupferoxydes 0,6400 Grm. Kohlensäure und 0,1576 Grm. Wasser.

2) 0,3781 Grm. Substanz lieferten, auf dieselbe Weise verbrannt, 0,7544 Grm. Kohlensäure und 0,1838 Grm. Wasser.

3) 0,3486 Grm. von anderer Bereitung gaben mittelst chromsauren Bleioxydes verbrannt 0,6973 Grm. Kohlensäure und 0,1652 Grm. Wasser.

4) 0,4970 Grm. gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 0,2262 Grm. Wasser.

0,3269 Grm. Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach der Methode der Herren Will und Varrentrapp 0,0805 Grm. metall. Platin.

0,4411 Grm. Substanz gaben schliefslich beim Glühen mit Aetzkalk nach dem Auflösen der geglühten Masse in Salpetersäure und nach dem Versetzen der salpetersauren Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd 0,2398 Grm. Chlorsilber.

Die angeführten Resultate entsprechen in 100 Theilen :

	gefunden				berechnet		
	I.	II.	III.	IV.			
Kohlenstoff	54,61	54,40	54,53	„	54,46	C_{70}	5250
Wasserstoff	5,48	5,40	5,26	5,05	4,93	H_{38}	475
Platin	12,60	12,68	12,75	12,78	12,79	Pt_1	1233,3
Stickstoff	3,53	„	„	„	3,68	N_2	354,1
Chlor	13,41	„	„	„	13,77	Cl_3	1328
Sauerstoff	10,37	„	„	„	10,37	O_{10}	1000
	100,00				100,00		9640,4.

Diese procentische Zusammensetzung giebt also die Formel:

$$C_{70}\ H_{37}\ N_2\ O_{10} + Cl\ H + Pt\ Cl_2,$$

aus welcher sich sofort für das reine Piperin die Formel :

$$C_{70}\ H_{37}\ N_2\ O_{10}$$

ergiebt.

Berechnet man die procentische Zusammensetzung, welche das Piperin nach der angeführten Formel erhält, so findet man:

Kohlenstoff	74,29
Wasserstoff	6,55
Stickstoff	5,01
Sauerstoff	14,15
	100,00.

Vergleicht man diese Zahlen mit den verschiedenen Zahlenwerthen, welche die Herren v. Liebig, Pelletier, Regnault, Will und Varrentrapp, und ganz kürzlich Herr Laurent bei den von ihnen ausgeführten Elementaranalysen des Piperins erhielten (siehe Bd. 39, S,283 der Annalen Liebig's), so springt sogleich der überaus grofse Unterschied von denselben in die Augen. Nimmt man aber in dem freien Piperin einen Krystallwassergehalt von 2 Aeq. Wassers an, der wie gewöhnlich nicht in die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes eingeht, so stellt sich sogleich eine vollkommen genügende Uebereinstimmung mit jenen Zahlen heraus, welche die Herren Regnault und Laurent erhalten haben. Ich werde der Uebersicht halber die Resultate, welche die aus der obigen Annahme hervorgehende Formel: $C_{70}\ H_{37}\ N_2\ O_{10} + 2$ aq. der Berechnung nach verlangt, neben jene stellen, welche diese beiden Chemiker erhalten haben.

	gefunden			berechnet
	Regnault		Laurent	
Kohlenstoff	72,03	72,33	71,66	72,00
Wasserstoff	6,72	6,84	6,66	6,69
Stickstoff	4,94	4,94	„	4,85
Sauerstoff	16,31	15,89	„	16,46
	100,00	100,00		100,00.

Ein Blick auf diese Resultate dürfte hinlänglich seyn, die obige Annahme so ziemlich zu rechtfertigen. Für das Ziel, das wir uns gesetzt hatten, erschien jedenfalls eine weitere Begründung derselben nicht erforderlich. Wir gingen vielmehr sofort an die Untersuchung der eigenthümlichen Zersetzung, welche das Piperin in Berührung mit fixen Alkalien bei höherer Temperatur erleidet.

Bringt man nämlich ein inniges Gemenge von Piperin mit dem 3—4fachen Gewichte eines Natronkalkes, der aus gleichem Theile von Natron und Kalkhydrat besteht, in eine Retorte

und setzt dasselbe im Oelbade längere Zeit einer Temperatur von 150—160° C. aus, so erhält man als Destillat eine vollkommen farblose ölartige Flüssigkeit in beträchtlicher Menge. Hat man während des Verlaufes der Operation die obenerwähnte Temperatur sorgfältig eingehalten, so enthält das Destillat keine Spur von Ammoniak.

Das gewonnene ölartige Product zeigt folgende Eigenschaften: es besitzt einen eigenthümlich durchdringenden, lange haftenden Geruch, einen sehr scharfen, brennenden Geschmack; bei starker Verdünnung wird derselbe stark bitter. Ich habe eine gröfsere Menge dieses ölartigen Körpers mehrere Monate hindurch in einer Flasche aufbewahrt, die häufig geöffnet wurde, ohne dafs er sich sichtlich verändert hätte; er reagirt stark und bleibend alkalisch; mit Chlorkalklösung zusammengebracht, bringt er keine violette Färbung hervor. Kurz das Bild der Eigenschften dieses Körpers entspricht durchgängig demjenigen, welches Herr Anderson neuerlich vom *Picolin* entworfen hat. Eine einzige Reaction ergab einen nicht unwesentlichen Unterschied. Uebergiefst man nämlich eine etwas gröfsere Menge dieses ölartigen Productes mit beiläufig dem gleichen Volumen von Eiweifs, so tritt nach längerer Zeit ein Gerinnen desselben ein; es währt jedoch oft länger als eine Viertelstunde, bevor sich diese Erscheinung zeigt.

Um die Zusammensetzung dieses Körpers zu ermitteln, wurde die Analyse des Platindoppelsalzes ausgeführt. Zur Darstellung desselben wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Das ursprüngliche Destillat wurde in schwefelsäurehaltigem Wasser mit der Vorsicht aufgelöst, dafs ein Ueberschufs von Schwefelsäure vermieden wurde. Die schwefelsaure Auflösung wurde im Wasserbade zur Trockne verdampft und der trockne Rückstand in absolutem Alkohol aufgelöst, um die möglicher Weise vorhandene kleine Menge von Ammoniak auf diese Weise zu entfernen. Die weingeistige Auflösung wurde nun mit Salz-

säure in Ueberschufs versetzt und sodann eine alkoholische Auflösung von Platinchlorid hinzugefügt. Man erhält auf diesem Wege eine reichliche Fällung des Platindoppelsalzes in der Form von äufserst zarten orangegelben Federchen; wenn man sehr concentrirte Auflösungen angewendet hat, so gesteht die ganze Flüssigkeit zu einem förmlichen Magma. Mit Alkohol und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet gab diese Platinverbindung bei der Analyse folgende Resultate :

1) 0,2523 Grm. der Verbindung hinterliefsen beim Glühen im Platintiegel 0,0815 Grm. metallisches Platin.

2) 0,2610 Grm. der Verbindung hinterliefsen, auf dieselbe Weise behandelt, 0,0860 Grm. metall. Platin.

3) 0,3525 Grm. der Verbindung gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,3075 Grm. Kohlensäure und 0,0933 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich :

Kohlenstoff	23,39	„	C_{12}	900	24,07
Wasserstoff	2,94	„	H_8	100	2,67
Platin	32,30	32,95	Pt	1233,3	32,94
Stickstoff	„	„	N	177	4,73
Chlor	„	„	Cl_3	1328	35,59
				3738,3	100,00.

Die Formel des Chloroplatinates dieser flüchtigen Base ist demnach $= C_{12} H_7 N + Cl H + Pt Cl_2$.

Es kann mithin nicht bezweifelt werden, dafs die flüchtige Basis, die man durch den eben beschriebenen Procefs aus dem Piperin erhält, in der That Picolin ist. Als wir die vorläufige Notiz publicirten, deren ich zu Anfange dieser Abhandlung Erwähnung gethan, hatte Herr Anderson seine schöne Arbeit über diese von ihm entdeckte Basis noch nicht veröffentlicht. Wir hielten daher damals unsere flüchtige Basis für Anilin, indem wir uns einzig und allein auf die oben erwähnten Zahlenresultate stützten. Was die Abweichung in dem Verhalten anbe-

langt, die wir anführten, so läfst sie sich vielleicht aus dem Umstande erklären, dafs wir zu dieser Reaction eine ziemlich bedeutende Menge von der Basis und von Albumin anwendeten und dafs wir das Resultat der Einwirkung erst nach einer starken Viertelstunde der Beobachtung unterzogen.

Nachdem wir durch diese Resultate die Zusammensetzung des flüchtigen Productes der Destillation festgestellt hatten, erübrigte uns nur noch die Untersuchung des festen Rückstandes in der Retorte. Die Mischung nimmt im Verlaufe der Operation eine dunkel zimmtbraune Farbe an. So lange die Erhitzung dauert, ist sie von weicher Consistenz, indem das Piperin bei dieser Temperatur schmilzt. Nach dem Erkalten stellt sie sich als eine harte zusammengesinterte Masse dar. Wenn die Erhitzung lange genug fortgesetzt worden ist, so enthält diese Masse nur sehr wenig unverändertes Piperin, aber eine grofse Menge eines neuen Productes, welches man durch folgenden Vorgang in reinem Zustande erhalten kann. Man behandelt die pulverisirte Masse zu wiederholten Malen mit grofsen Quantitäten von Wasser; zu diesem Behuf darf man jedoch kein warmes Wasser anwenden, weil sonst die Theilchen zusammenbacken und das Wasser die Masse nicht mehr durchdringen kann.

Nachdem man auf diese Weise den Ueberschufs des Kalihydrates entfernt hat, behandelt man den getrockneten und neuerdings gepulverten Rückstand mehrere Stunden hindurch mit kaltem Alkohol, um die Spuren von Piperin wegzubringen, die noch vorhanden seyn können. Hierauf übergiefst man den Rückstand mit heifsem Wasser, zu welchem man einen Ueberschufs von Salzsäure hinzufügt, und läfst die saure Flüssigkeit einige Zeit hindurch kochen. Man mufs hierbei die Vorsicht beobachten, die Salzsäure nur allmälig zuzusetzen, um eine allzu rasche und stürmische Entwickelung der freiwerdenden Kohlensäure zu verhüten. Die Salzsäure löst das in dem Rückstand enthaltene Kalkhydrat auf. Der vom Kalk befreite Rest suspendirt sich

nun in der Form von braunen Flocken in der Flüssigkeit; allein in dem Mafse als das Kochen fortgesetzt wird, bemerkt man, dafs die Flocken sich zusammenballen und vereinigen und eine weiche homogene und compacte Masse von dunkelbrauner Farbe bilden; die Flüssigkeit erscheint dann vollkommen geklärt. Nimmt man nun den weichen Harzkuchen aus der heifsen Flüssigkeit und spült ihn einige Augenblicke mit etwas Wasser von gewöhnlicher Temperatur ab, so nimmt er augenblicklich eine vollkommen spröde Beschaffenheit an und kann nach dem Trocknen ohne Schwierigkeit gepulvert werden. Er enthält nun immer noch eine bedeutende Menge von Kalkhydrat, das eben durch das geschilderte Zusammenballen der Einwirkung der Salzsäure entzogen wird. Man mufs defshalb die gepulverte Masse neuerdings mit verdünnter Salzsäure digeriren. Hat man den erhaltenen Harzkuchen auf diese Weise zwei- bis dreimal umgeschmolzen, so wird er gewaschen, getrocknet und endlich in absolutem Weingeist in der Siedhitze aufgelöst. Hat man zur Auflösung nicht eine bedeutende Menge von Alkohol angewendet, so fällt beim Erkalten ein grofser Theil der aufgelösten Substanz in harzartigen Klümpchen heraus; so lange diefs geschieht, mufs man unter erneutem Zusatz von Alkohol die Flüssigkeit abermals zum Sieden bringen. Die erkaltete Auflösung wird vorsichtig mit geringen Mengen von Wasser versetzt, bis sich eine leichte Trübung zeigt. Man kann die Flüssigkeit, wenn man diesen Punct sorgfältig beobachtet, nun ganze Tage stehen lassen, ohne dafs sich der geringste Niederschlag bildet. Die vollständigste Fällung tritt aber augenblicklich ein, sobald man zur Flüssigkeit ein paar Tropfen Salzsäure hinzufügt. Der so gewonnene Niederschlag bildet zarte isabellgelbe Flocken von sehr voluminöser Beschaffenheit. Auf einem Filtrum gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet, stellt er ein zartes, blafsgelbes, vollkommen geschmackloses Pulver dar, von so starker elektrischer Disposition, dafs

es beim Reiben mittelst eines Pistilles aufserordentlich stark stäubt. Hat man den Niederschlag unter der Glocke der Luftpumpe bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, so besitzt er diese elektrische Eigenschaft in geringerem Grade. Aus diesem Grunde wurde zum Behuf der Analyse die Trocknung der Substanz unter der Luftpumpe bewerkstelligt und die Mischung mit dem Verbrennungsmaterial in dem Verbrennungsmörser nicht mittelst des Pistilles, sondern mittelst eines Glasstabes bewirkt; auch mufste man vermeiden, die Mischung bei jenem Temperaturgrade vorzunehmen, bei welchem man sie, zur Hintanhaltung der hygroscopischen Feuchtigkeit gewöhnlich auszuführen pflegt. Die Analyse gab folgende Resultate :

1) 0,2432 Grm. der Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,6560 Grm. Kohlensäure und 0,1532 Grm. Wasser.

2) 0,2025 Grm. der Substanz gaben, auf dieselbe Weise verbrannt, 0,5507 Grm. Kohlensäure und 0,1250 Grm. Wasser.

Ferner gaben :

1) 0,3435 Grm. Substanz bei der Stickstoffbestimmung nach der Methode der Herren Will und Varrentrapp 0,2207 Grm. Platinsalmiak.

2) 0,3221 Grm. bei der Stickstoffbestimmung nach derselben Methode 0,2070 Grm. Platinsalmiak.

Diese Resultate entsprechen in 100 Theilen :

	gefunden			berechnet
	I.	II.		
Kohlenstoff	73,56	74,17	C_{128}	74,02
Wasserstoff	7,00	6,86	H_{67}	6,45
Stickstoff	4,08	4,08	N_3	4,09
Sauerstoff	15,36	14,89	O_{20}	15,44
	100,00	100,00		100,00.

Die empirische Formel: $C_{128}\,H_{67}\,N_3\,O_{20}$, welche der nebenangestellten Berechnung zu Grunde gelegt ist, scheint auf den

ersten Anblick mit der Zusammensetzung des Piperins in keinen natürlichen Zusammenhang gebracht werden zu können. Allein verdoppelt man die Formel des Piperins und zieht von dem hierdurch entstehenden Ausdruck die Formel des Picolins ab, so bleibt als Rest genau dieselbe Gruppe von Atomen zurück, die durch die obige Berechnung erhalten wurde, wie diefs aus nachstehendem Schema ersichtlich ist :

$$\begin{aligned} 2 \text{ Aeq. Piperin} &= C_{140}\ H_{74}\ N_4\ O_{20} \\ 1 \text{ „ Picolin} &= -\ C_{12}\ H_7\ N_1 \\ &= C_{120}\ H_{67}\ N_3\ O_{20}. \end{aligned}$$

Dieses auffallende Zusammentreffen läfst sogleich eine ungezwungene Deutung zu, wenn man sich das Atom des Piperins aus zwei Gruppen combinirt denkt, von denen die Eine durch die Formel des Picolins $= C_{12}\ H_7\ N$, die Andere durch den Ausdruck : $C_{58}\ H_{30}\ N\ O_{10}$ repräsentirt wird.

Piperin : $C_{70}\ H_{37}\ N_2\ O_{10} = C_{12}\ H_7\ N + C_{58}\ H_{30}\ NO_{10}$.

Durch diese Betrachtung würde das Piperin gleichsam zu einer salzartigen Verbindung und die Einwirkung des Natronkalkes, die im Obigen ausführlich beschrieben wurde, erhielte folgende Erklärung :

Durch die Wechselwirkung von 1 Aeq. Natronhydrat und 2 Aeq. Piperin wird 1 Aeq. des letzteren zersetzt. An die Stelle des ausgeschiedenen Picolins tritt Natron und die entstandene Natronverbindung vereinigt sich sofort mit dem 2. Aeq. Piperin zu einer Art von Doppelverbindung. Das nachfolgende Schema wird diese Vorstellung verdeutlichen :

Vor dem Versuche :

$$\begin{matrix}(C_{58}\ H_{30}\ N\ O_{10} + \text{Picolin}) \\ (C_{58}\ H_{30}\ N\ O_{10} + \text{Picolin})\end{matrix} \text{ und } KO.$$

Nach dem Versuche :

$$\left(\begin{matrix}(C_{58}\ H_{30}\ N\ O_{10} + KO) \\ (C_{58}\ H_{30}\ N\ O_{10} + \text{Picolin})\end{matrix}\right) \text{ und Picolin.}$$

Dieses Doppelsalz, das wir uns unmittelbar nach der Operation in dem Rückstande der Destillation enthalten denken müssen, wird

sofort durch die oben angeführte Behandlung mit Salzsäure in der Art zersetzt, dafs die Salzsäure sich des darin enthaltenen Natrons bemächtigt und eine Art von saurem Salz zurückläfst, in welchem auf 1 Aeq. Picolin 2 Aeq. der elektronegativen Gruppe enthalten sind, d. i. 2 (C_{38} H_{30} NO_{10}) + C_{12} H_7 N; der empirische Ausdruck dieser Formel ist: C_{128} H_{67} N_3 O_{20}; er fällt, wie man sieht, vollkommen mit dem Resultate zusammen, welches die Analyse des oben beschriebenen Productes geliefert hat. Die wirkliche Darstellung der von uns vorausgesetzten hypothetischen Doppelverbindung wollte jedoch nicht gelingen; höchstwahrscheinlich ist das darin enthaltene Natron so schwach gebunden, dafs sie schon durch die Einwirkung des Wassers eine allmählige Zersetzung erleidet.

Wir sind weit entfernt zu glauben, dafs das Piperin diesen Versuchen zufolge als ein eigentliches Salz zu betrachten sey, man müfste denn im Verlaufe weiterer Erfahrungen im Gebiete der organischen Chemie sich bewogen finden, diesem Begriffe eine viel weitere Ausdehnung zu geben. Aber unsere Annahme, dafs im Piperin eine elektronegative Gruppe neben einer basischen enthalten sey, ist vielleicht auch geeignet, den unbestimmten Character des Piperins als Base und seine überaus schwache Verwandtschaft zu den ausgesprochensten Säuren zu erklären; bekanntlich war man selbst lange Zeit im Zweifel, ob das Piperin wirklich zu den Alkaloïden zu zählen sey.

Aus dieser Erklärung des mitgetheilten Zersetzungsprocesses geht hervor, dafs unter den erwähnten Umständen nur die Hälfte des im Piperin enthalten gedachten Picolins gewonnen wird.

Es schien nun nicht uninteressant zu erfahren, ob die Zersetzung durch Erhöhung der Temperatur nicht noch weiter geführt werden könnte, so dafs auch das 2. Aeq. Picolin in Freiheit gesetzt und vielleicht die einfache elektronegative Gruppe C_{38} H_{30} NO_{10} gewonnen würde? Wirklich kann man die Ausbeute nicht unbedeutend vermehren, wenn man die Tem-

peratur des Oelbades bis über 200° C. steigert; aber bei dieser Temperatur geht zugleich mit dem Picolin eine bedeutende Menge von Ammoniak über. In dem wässerigen Auszuge des Rückstandes in der Retorte befindet sich nun, durch das freie Alkali in Auflösung erhalten, eine eigenthümliche Substanz, die durch die Uebersättigung der Flüssigkeit mit Salzsäure in gelben Flocken daraus gefällt wird. Die erhaltene Ausbeute war jedoch unbedeutend. Diese Substanz ist stickstofffrei; ihre Analyse gab folgendes Resultat : 0,1406 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,3683 Grm. Kohlensäure und 0,0715 Grm. Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	71,41	C_{58}	71,45
Wasserstoff	5,65	H_{27}	5,54
Sauerstoff	22,94	O_{14}	23,01.

Es fehlte uns an Material für eine zweite Analyse. Nach dem Ergebnisse dieser Einen, die mit um so gröfserer Sorgfalt ausgeführt wurde, kann die Zusammensetzung des Körpers, der durch diesen fortgeschrittenen Zersetzungsprocefs entstanden war, durch die Formel : $C_{58}\ H_{27}\ O_{14}$ ausgedrückt werden. Es gelingt also, wenigstens auf dem eingeschlagenen Wege nicht die gesuchte Gruppe : $C_{58}\ H_{30}\ N\ O_{10}$ zu erhalten. Vergleicht man jedoch die beiden Gruppen mit einander, so bemerkt man bald einen einfachen Zusammenhang :

$C_{58}\ H_{27}\ O_{14}$ ist nämlich $= C_{58}\ H_{30}\ N\ O_{10}$
$- \quad H_3\ N + O_4.$

Diese neue Substanz hat sich mithin aus der elektronegativen Gruppe des Piperins unmittelbar durch Ausscheidung von 1 Aeq. Ammoniak und Hinzutreten von 4 Aeq. O gebildet.

Die rationelle Formel : $C_{58}\ H_{30}\ N\ O_{10} + C_{12}\ H_7\ N$, die wir aus den früher angeführten Thatsachen für das Piperin entwickelt haben, läfst noch eine nicht unwesentliche Modification zu, durch die sie vielleicht erst zum völlig wahren Ausdruck

für die Constitution dieser Verbindung wird. Nimmt man nämlich in diesem Körper als einer Art von Picolinsalz 1 Aeq. Constitutionswasser an, so wie diefs für alle eigentlichen Salze des Ammoniaks und der ihm analogen Basen allgemein gilt, so erhält man folgende Formel: $C_{58}\ H_{29}\ N\ O_9 + C_{12}\ H_7\ N + HO$.

Die Zahl der Aequivalente des Wasserstoffes in der elektronegativen Gruppe wird durch diese Aenderung im Ansatze genau halb so grofs, als jene der Kohlenstoff-Aequivalente, und der saure Körper stellt sich jetzt als Sauerstoffverbindung eines zusammengesetzten Kohlenwasserstoffes dar.

Versucht man diese Vorstellung über die Natur des Piperins auf die schönen Erfahrungen anzuwenden, mit welchen Herr Wöhler und Herr Blyth unsere Kenntnisse über das Narcotin bereichert haben, so bieten sich sogleich, wie von selbst, höchst einfache Beziehungen zwischen dieser Basis und den zwei neuen Basen dar, welche diese Chemiker entdeckten: dem Cotarnin und Narcogenin. Wir haben diese Beziehungen bereits oberflächlich angedeutet in der vorläufigen Notiz, auf welche ich mich zu Anfang dieser Abhandlung bezog. Seitdem gelangte Herr Laurent durch Reflexionen ganz verschiedener Natur und sehr geistreiche Combinationen zu Schlufsfolgerungen, die diesen in mancher Hinsicht analog sind. Wir wollen als Grundlage unserer Betrachtung die Formel annehmen, welche Herr Wöhler für das Cotarnin aufstellte, mit der geringen Veränderung, dafs wir 1 Aequivalent Wasserstoff davon abziehen. Diese kleine Modification glauben wir uns um so eher erlauben zu können, da dieser berühmte Chemiker seine Formel selbst nur als annähernden Ausdruck der Zusammensetzung dieses Körpers ansieht.

Zieht man nun diese Formel, nämlich: $C_{26}\ H_{12}\ N\ O_5 +$ 1 Aeq. Wasser von der Formel des Narcotins $= C_{46}\ H_{25}\ N\ O_{14}$ ab, so erhält man den Ausdruck: $C_{20}\ H_{12}\ O_8$.

$$\begin{array}{r} C_{46}\ H_{25}\ N\ O_{14} \\ -\ C_{26}\ H_{13}\ N\ O_6 \\ \hline = C_{20}\ H_{12}\ \ O_8. \end{array}$$

Nimmt man ferner an, dafs diese zwei Gruppen im Narcotin analog wie im Piperin zu einer Art von Salz verbunden sind, dessen Basis das Cotarnin und dessen Säure die andere Gruppe repräsentiren würde, und betrachtet man, von dieser Annahme ausgehend, die Formel des Narcogenin, so entdeckt man sogleich eine überraschend einfache Beziehung. Addirt man nämlich zur Formel des Narcotins die Elemente von 1 Aeq. Cotarnin + 1 Aeq. Wasser, so erhält man als Summe das doppelte der Formel des Narcogenins :

$$\begin{array}{r} C_{46}\ H_{25}\ N\ O_{14} = 1 \text{ Narcotin} \\ +\ C_{26}\ H_{13}\ N\ O_6 = 1 \text{ Cotarnin} + 1 \text{ aq.} \\ \hline = C_{72}\ H_{38}\ N_2\ O_{20} = 2 \text{ Narcogenin.} \end{array}$$

Wir glauben nicht, dafs man dieses überraschende Zusammentreffen irgend als zufällig betrachten könne, und stehen nicht an, daraus folgende Schlüsse zu ziehen :

1) Die Zusammensetzung des Narcotins wird durch folgende rationelle Formel ausgedrückt :

$$(C_{20}\ H_{12}\ O_8) + (\text{Cotarnin} + \text{aq.}),$$

d. h. Narcotin ist das *neutrale Pseudosalz* des Cotarnins und der oben eingeschalteten elektronegativen Gruppe.

2) Das Atomgewicht des Narcogenins mufs verdoppelt werden. Das Narcogenin erhält dadurch folgende rationelle Formel:

$$(C_{20}\ H_{12}\ O_8) + 2\ (\text{Cotarnin} + \text{aq.}),$$

d. h. das Narcogenin ist das entsprechende basische Pseudosalz.

Aus dem zweiten Schlusse ergiebt sich die unmittelbare Folgerung, dafs auch das Atom des Narcogeninplatinchlorides verdoppelt werden mufs. Das Atom dieser Verbindung würde dann 2 Aeq. Platinchlorid enthalten. Beim ersten Anblick könnte man hierin eine Anomalie sehen; aber man braucht nur die rationelle Formel, die wir für das Narcogenin aufstellten, in

Betracht zu ziehen, um sogleich über den Grund dieser scheinbaren Anomalie im Klaren zu seyn.

Ueber die Zusammensetzung und die Zersetzungsproducte des Coniins;

von Dr. *J. Blyth.*

(Gelesen vor der „Chemical Society of London").

Es ist noch nicht ausgemacht, ob das Conium der jetzigen Botaniker mit dem *κωνειον*, dem berühmten Gifte der Athener, identisch ist, welches auch den Römern unter dem Namen Cicuta bekannt war. In jedem Falle ist *Conium maculatum* schon lange als eine sehr giftige Pflanze bekannt, und zwar scheinen alle Theile derselben giftige Eigenschaften zu besitzen, vornehmlich aber die Samen. Gieseke *) entdeckte 1827 zuerst den wirksamen Bestandtheil des Schierlings, ohne ihn indessen für sich darzustellen. Bei der Destillation der Pflanze mit Kalkhydrat und Wasser erhielt er eine widrig riechende Flüssigkeit, aus welcher nach der Sättigung mit Säuren und Abdampfen, mittelst Alkohol ein Extract gewonnen wurde, welches die giftigen Eigenschaften des Schierlings in hohem Grade besafs. Brandes und Gieseke **) gaben 1829 eine Methode zur Darstellung dieses wirksamen Bestandtheils an, welchem sie den Namen *Coniin* beilegten. Indessen verdankt man erst Geiger ***) die Darstellung dieses Körpers in reinem Zustand und eine genaue Beschreibung seiner chemischen Eigenschaften.

---

*) Journ. de Pharm. XIII, 366.

**) Journ. de Chim. méd. IV, 138.

***) Magaz. f. Pharm. XXXV, 75 und 259.

Er erhielt das Coniin aus den reifen und unreifen Samen und Stängeln durch Destillation mit Wasser, kohlensaurem Kali und Kalkhydrat. Das Destillat wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und ein flüchtiges Oel abgeschieden, welches das Coniin begleitete. Nach dem Verdunsten wurde der Rückstand mit einer Mischung von 3 Thln. Alkohol auf 1 Thl. Aether behandelt und hierdurch das schwefelsaure Coniin von dem schwefelsauren Ammoniak getrennt, welches durch Zersetzung des ersteren entstanden war. Alkohol und Aether wurden durch Destillation entfernt, der Rückstand mit Wasser vermengt, zur Syrupsconsistenz verdunstet und nach Zusatz von Kali in einem Chlorcalciumbade destillirt. Aus 6 Pfd. frischem und 9 Pfd. trocknem Samen wurde etwa 1 Unze Oel erhalten, während 100 Pfd. der frischen Pflanze kaum 1 Drachme davon lieferten. Die Resultate der Analyse des von Geiger dargestellten Coniins drückte Liebig durch die Formel: C_{12} H_{14} N O aus; Ortigosa *), der neuerdings das Coniin analysirte, zeigte indessen, dafs es sauerstofffrei ist und durch die Analyse des Platinsalzes gelangte er zur Formel: C_{16} H_{16} N.

Durch die Güte des Herrn Dr. A. W. Hofmann und Hrn. Merk erhielt ich Proben von Coniin, deren unzureichende Menge, sowie die Unmöglichkeit, mir weiteres zu verschaffen, mich genöthigt haben, einige interessante Puncte ununtersucht zu lassen und für jetzt Folgendes zu veröffentlichen.

Die erste Probe (Nro. 1), von Dr. Hofmann erhalten, besafs eine blasse Strohfarbe und enthielt eine reichliche Menge von Wasser, welches durch Stücke von Kalihydrat weggenommen wurde. Gewöhnliches, käufliches Chlorcalcium, welches Thonerde enthält, kann hierzu nicht angewandt werden. Andererseits scheint die Benutzung von Kalihydrat in einigen Fällen von Mifsständen begleitet zu seyn, deren Ursache sich schwer

*) Diese Annal. XLII, 313.

erklären läfst. In der Probe Nro. 1 wurde das Wasser ohne bemerkliche Einwirkung entzogen, während in Nro. 2, von Hrn. **Merk** erhalten, der Zusatz von Alkali eine so heftige Entwickelung von Ammoniak veranlafste, dafs das Oel sogleich abgegossen wurde, um eine weitere Zersetzung zu vermeiden. Der Geruch dieser Portion des Oels war zugleich weniger unangenehm, als der der anderen. Nachdem die Probe Nr. 1 zwei Tage lang über Kalihydrat gestanden und öfters umgeschüttelt worden war, wurde sie abgegossen und in einem Strom von Wasserstoffgas destillirt. Bei 97° C. zeigten sich reichliche Dämpfe und die Temperatur stieg allmählig auf 132°, worauf die Vorlage gewechselt wurde, da die nun übergehende Flüssigkeit ein höheres spec. Gewicht zeigte. Von 132 auf 170° stieg die Temperatur rascher, der Inhalt der Retorte nahm eine dicke milchige Beschaffenheit an, und da die letzten Tropfen des Destillats wieder dichter schienen, so wurde die Vorlage nochmals gewechselt. Es ging aber nur noch wenig Oel über und der Rückstand enthielt eine beträchtliche Menge von Kali. Die zuerst erhaltenen Destillate waren vollkommen farblos und durchsichtig; die dritte Portion, welche bei 170—175° überging, besafs eine hell strohgelbe Farbe. Die 4., zwischen 175 und 181° gesammelte Portion wurde in einer verkorkten Röhre nach zwei Tagen milchig. Die 5., zwischen 181 und 219° übergehende Portion schied sich beim Stehen in zwei Schichten, deren obere röthlichgelb und deren untere tief roth gefärbt, dick und zähe war. Das fortwährende Steigen des Siedepuncts zeigt das Vorhandenseyn eines anderen Körpers neben Wasser an, welches mit den ersten Antheilen von Coniin rasch übergeht. **Geiger** fand, dafs bei der Destillation von Schierling mit Wasser ein flüchtiges Oel überging, das keine der Eigenschaften des Coniins besafs. Es ist möglich, dafs die Gegenwart von einer geringen Menge dieses Oels den Siedepunct so sehr wechseln machte. Die mir zur Verfügung stehende Menge

von Coniin war aber viel zu gering, um eine vollständige Trennung mittelst Destillation zuzulassen. Die Einwirkung des Broms zeigte indessen an, dafs in dem zuerst überdestillirten Oel eine beträchtliche Menge eines von Coniin verschiedenen Oels vorhanden seyn mufs. Brom giebt mit Coniin sogleich eine krystallinische Verbindung und die leichte Bildung dieser Krystalle giebt ein Mittel an die Hand, annähernd die Reinheit des Destillates zu prüfen. Der erste, bei 97—132° übergehende Theil bildete mit Brom eine rothe Flüssigkeit, anfangs ohne jede Spur von Krystallisation. Erst nach längerer freiwilliger Verdunstung erschienen wenige, sehr undeutliche Krystalle, offenbar von einer geringen Menge von Coniin herrührend, welche mit dem Dampf der anderen Flüssigkeit übergegangen war. Die zwei zwischen 132 und 170°, sowie zwischen 170 und 175° übergegangenen Antheile krystallisirten augenblicklich, wenn wenige Tropfen in einem Uhrglase Bromdämpfen ausgesetzt wurden. Ueber 175° wird Coniin offenbar zersetzt, so dafs neben den Dämpfen desselben ein dunkel gefärbtes und schwereres Zersetzungsproduct übergeht, das mit Brom eine rothe ölige Flüssigkeit bildet, worin nur undeutliche Anzeichen von Krystallisation bemerklich sind. In Folge dieser Unreinigkeiten und der leichten Zersetzbarkeit konnte der Siedepunct des Coniins nur annähernd bestimmt werden. Es wurde daher das bei 170—175° erhaltene Destillat, welches mit Brom sogleich zu einer krystallinischen Masse gestand, abermals für sich destillirt. Beim Erwärmen wurde dieses Oel bei 50° trüb, erhielt aber seine Durchsichtigkeit bei 65° wieder, wobei eine geringe Menge von Wasser sich in der Wölbung der Retorte condensirte. Bevor die Destillation weiter fortgesetzt wurde, entfernte man das Oel aus der Retorte und liefs es mit Stücken von Kalium in Berührung. Es erfolgte eine lebhafte Einwirkung mit Gasentwickelung und Bildung von Kali. Das hiervon abgegossene Oel wurde der Destillation unterworfen. Bei 70° zeigten sich Dämpfe und

das Thermometer stieg rasch auf 168°, wobei es eine kurze Zeit stationär blieb. Zwischen 168--170° stieg es sehr langsam und die gröfste Menge der Flüssigkeit ging hierbei über. Ueber 172° schien die Zersetzung anzufangen, da der Siedepunct rasch stieg und dicke weifse Dämpfe sich zeigten. Der Siedepunct des Coniins läfst sich hiernach zwischen 168 und 171° annehmen; Geiger fand ihn bei 150°, Christison bei 188° und Ortigosa bei 212°.

Das frisch destillirte Coniin ist ein durchsichtiges, farbloses Oel von 0,878 spec. Gew. Es ist bei jeder Temperatur flüchtig und die Dämpfe greifen die Augen an. Es besitzt einen durchdringenden, widrigen Geruch, welcher hartnäckig an der Haut haftet, wenn man das Oel mit ihr in Berührung bringt; hat man die Hände mit Oel beschmutzt, so fahren sie tagelang fort einen starken Geruch nach Mäusen beim Erwärmen auszugeben. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt Coniin etwas Wasser auf, welches beim Erwärmen Trübung verursacht. Mit den Dämpfen von Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure bildet es dichte weifse Nebel. Es ist vollkommen löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Oelen, aber nur wenig in Schwefelkohlenstoff. In wasserfreiem Zustande hat es auf Lackmus oder Curcuma keine Einwirkung, aber auf Zusatz eines Tropfens Wasser zeigt es die stärkste alkalische Reaction. Die Wirkung ist indessen nicht dauernd. Von Curcuma verschwindet sie sogleich beim Erwärmen, von Lackmus allmählig. Eiweifs wird von Coniin rasch coagulirt. Schwefel ist darin sehr leicht löslich und bildet eine dunkelorangene Flüssigkeit, aus welcher beim Verdampfen Schwefel in Krystallen sich abscheidet. Auf Phosphor scheint Coniin nicht einzuwirken. Coniin ist eine weit stärkere Basis als die Metalloxyde der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammonium-Gruppe. Es scheidet Kupfer, Blei, Zink, Mangan, Eisenoxyd und Thonerde aus ihren Salzen ab, ist aber ohne Wirkung auf die Erdalkalien. Aus salpetersaurem Silberoxyd

fällt es Silberoxyd, welches in einem Ueberschusse von Coniin sehr leicht löslich ist. Chlorsilber ist darin so leicht löslich wie in Ammoniak und wird durch Salpetersäure wieder gefällt. Ein Theil des vollkommen wasserfreien, zwischen 168 und 171° destillirten Oels wurde mit Kupferoxyd und Kupferspänen verbrannt.

0,2865 Grm. gaben 0,789 Kohlensäure und 0,337 Wasser. In 100 Theilen :

Kohlenstoff	75,11
Wasserstoff	13,06.

Ortigosa fand seine Zusammensetzung :

			berechnet
Kohlenstoff	74,83	74,30	76,19
Wasserstoff	12,17	11,98	12,70.

Dieses nach der Formel : C_{16} H_{16} N berechnete Resultat weicht von dem Versuche zu weit ab, als dafs man die Formel annehmen könnte. Es wurde daher das Platindoppelsalz dargestellt und daraus das Atomgewicht bestimmt.

Vollkommen farbloses Coniin wurde hierzu angewandt, da, wie man später sehen wird, das an der Luft sich gefärbt habende Oel hierzu ungeschickt ist. Das Salz wurde durch Neutralisiren des Oels mit Salzsäure, Zusatz von Alkohol und Aether und Vermischen mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid beim Abdampfen über Schwefelsäure in grofsen, scharlachrothen Krystallen erhalten. Die gröfsten derselben wurden zerstofsen und mit Alkohol und Aether gut ausgewaschen.

I. 1,2465 Grm. hinterliefsen 0,3635 = 29,16 pC. Platin.

II. 0,903 Grm. einer zweiten Bereitung hinterliefsen 0,262 Grm. Platin = 29,02 pC.

Das Atomgewicht wurde ein drittes Mal aus einer ganz anderen Probe von Hrn. Merk bestimmt. Ein durchsichtiges, farbloses, zwischen 160 und 170° überdestillirtes Oel wurde mit starker Salzsäure gesättigt, mit Wasser verdünnt und hierzu

eine wässerige Lösung von Platinchlorid gebracht. Beim Abdampfen im leeren Raum schieden sich grofse rothe Krystalle aus, ähnlich wie aus der alkoholischen Lösung.

Die grofsen verwachsenen Krystalle wurden zerstofsen, wie früher ausgewaschen und anfangs im Luftbade bei 50—55°, endlich im Wasserbade bei 83—86° getrocknet.

III. 0,810 Grm. gaben 0,355 = 29,07 pC. Platin.

Das Atomgewicht des Platindoppelsalzes ist nach diesen Analysen :

I.	II.	III.	Mittel
4230,1	4250,5	4243,2	4241,2.

Das Atomgewicht des Coniins ist hiernach 1664 und die aus der Analyse berechnete Formel : C_{17} H_{17} N giebt in 100 Theilen :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	76,69	75,11
Wasserstoff	12,78	13,01
Stickstoff	10,53	»
	100,00.	

Der bei der Analyse erhaltene Verlust an Kohlenstoff rührt theils von der Zersetzung her, welche das Coniin bei der Destillation erleidet, indem wahrscheinlich ein Theil in der Kugel in harzartiger, nicht flüchtiger Form zurückbleibt. Eine wahrscheinlichere Quelle des Fehlers scheint indessen in der Beimengung eines anderen ölartigen Körpers zu liegen, wie sich aus dem fortwährenden Wechsel des Siedepuncts ergiebt. Eine Controle der Formel wurde daher in der Analyse einer Verbindung gesucht, welche sich vollständiger verbrennen und in gröfserer Reinheit als das Oel darstellen liefs. Es zeigte sich hier wieder eine Schwierigkeit, indem die meisten Salze des Coniins zerfliefslich sind, was sie zu diesem Zwecke unpassend macht. Die geringe Menge des in meinem Besitz befindlichen Materials zwang mich, meine Versuche auf die beständigen Salze zu beschränken.

Verbindungen des Coniins.

Einwirkung des Chlors. Beim Zusammenbringen von Coniin mit Chlorgas entstehen dichte, weifse Dämpfe, welche in einem gewissen Grade den Geruch nach Citronen besitzen. Leitet man das Gas in den etwa bei 130° destillirten Theil, so steigt die Temperatur plötzlich sehr hoch und die Flüssigkeit nimmt eine dunkelrothe Farbe an. Taucht man, um die zu heftige Einwirkung zu verhindern, die Röhre in kaltes Wasser ein und fährt mit dem Einleiten von Chlor fort, so wird die Flüssigkeit wieder farblos; sie wird allmählig dicker und die Entwickelung der weifsen Dämpfe hört auf. Der obere Theil der Röhre füllt sich mit einer weifsen krystallinischen Substanz, doch dauert es lange, bevor die ganze Menge des Oels in eine krystallinische Masse verwandelt ist.

Die Chlorverbindung gleicht in ihrer Krystallform der Bromverbindung; sie ist sehr leicht in Alkohol und Aether löslich, woraus sie sich wieder in Krystallen absetzt. Auch in Wasser ist sie leicht löslich und zeigt an der Oberfläche desselben heftige, drehende Bewegung. Sie ist sehr flüchtig.

Einwirkung von Brom. Die Darstellung der Bromverbindung aus reinem Coniin ist von keinen Schwierigkeiten begleitet. Wendet man indessen eine zu grofse Menge von Brom an, oder nimmt man das unter 168° destillirende Oel, so ist das Hauptproduct in dem einen Falle eine gummiartige Masse, in dem anderen eine rothe Flüssigkeit.

Ein Theil des bei 98—132° destillirten Coniins wurde, mit Brom vermischt, 24 Stunden lang über Schwefelsäure im leeren Raum stehen gelassen. Es war von dem Ueberschusse des Broms ganz schwarz geworden. Die dunkle Masse wurde in Wasser gelöst, kurze Zeit mit Thierkohle gekocht und wieder im Vacuum verdunstet. Aus der concentrirten Lösung schieden sich lange, durchsichtige und farblose Krystalle ab. Die Mutterlauge zersetzt sich unter Bildung desselben Products, das man durch allmäh-

liges Abdampfen des schwefelsauren Salzes bei gelinder Wärme erhält.

Diese Verbindung ist in Alkohol und Wasser leicht löslich, weniger leicht in Aether, womit man sie auswaschen kann. Aus der alkoholischen und der wässerigen Lösung scheidet sie sich bei langsamem Abdampfen bis fast zur Trockne in strahlenförmigen Nadeln aus. Sie wird beim Aussetzen an die Luft nicht feucht. Sie schmilzt etwas über 100° zu einer öligen Flüssigkeit, unter schwacher Entwickelung von Coniindämpfen und gesteht beim Erkalten zu einer Masse von strahlenförmigen Nadeln. Die gröfsten Krystalle gepulvert und mit Aether ausgewaschen, wurden mit chromsaurem Bleioxyd und Kupferspänen verbrannt.

0,3755 Grm. gaben 0,6680 Kohlensäure und 0,3055 Wasser.

In 100 Theilen :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	48,52	48,28
Wasserstoff	8,98	7,57.

Die Berechnung ist nach der Formel : C_{17} H_{17} Br N angestellt.

Einwirkung des Jods. Eine verdünnte alkoholische Jodlösung wurde zu einer Lösung von Coniin in Alkohol gebracht. Bei dem Zusatz eines jeden Tropfens der Lösung entstand ein dunkelbrauner Niederschlag, der sich zu einer farblosen Flüssigkeit löste. Wurde so viel Jod zugesetzt, dafs die Lösung gefärbt blieb, so wird eine beträchtliche Menge des Oels beim Abdampfen im Vacuum zersetzt. Die Mutterlauge ist in jedem Falle braun gefärbt. Die Verbindung gleicht in der Krystallform der entsprechenden Bromverbindung. Sie ist sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Salze des Coniins. Nur wenige der Coniinsalze lassen sich gut characterisiren. Viele von ihnen zersetzen sich beim Abdampfen der Lösungen und hinterlassen gummiartige Massen.

Einige krystallisiren, sind aber so zerfliefslich, dafs sie sich zur Analyse nicht eignen.

Salzsaures Coniin. Ein Theil des Oels Nr. 2, das bei 160—170° destillirt war, wurde mit starker Salzsäure gesättigt. Die anfangs farblose Flüssigkeit nahm nach der Sättigung eine schwach rothe Farbe an. Das Salz ist so leicht löslich, dafs die Lösung bis fast zur Trockne abgedampft werden mufs, bevor sie Spuren von Krystallisation zeigt. Aus einer sehr concentrirten Lösung schiefsen lange, weifse Nadeln sternförmig aus. Sie dürfen nicht der Luft ausgesetzt werden, da sie augenblicklich zerfliefsen.

Schwefelsaures Coniin. Ein Theil des Oels wurde mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt und auf dem Wasserbade verdunstet. Die Lösung nahm beim Fortschreiten der Verdunstung eine bräunliche Farbe an und es hinterblieb eine dicke, gummiartige Masse, in der unbestimmte Anzeichen von Krystallisation vorhanden waren. Auf Zusatz von Kalilauge schied sich das Oel wieder mit seinem characteristischen Geruch aus. Wird das Abdampfen noch weiter getrieben, so tritt Zersetzung ein, indem der bei der Einwirkung des Broms erwähnte Körper entsteht.

Platindoppelsalz. Ein Theil des zwischen 106 und 136° überdestillirten Oels wurde mit Salzsäure neutralisirt, mit Alkohol vermischt und hierzu eine alkoholische Platinchloridlösung gesetzt. Die Flüssigkeit nahm ein dunkelrothes, ölartiges Ansehen an, ohne indessen etwas abzuscheiden. Beim Abdampfen im leeren Raum schied sich das Doppelsalz in Büscheln von tiefrother Farbe ab. Die Mutterlauge gab beim weiteren Abdampfen keine Krystalle mehr, sondern entwickelte viel Salzsäure. Eine reichlichere Ausbeute an grofsen, gut ausgebildeten Krystallen erhielt man auf Zusatz von Wasser beim weiteren Verdampfen über Schwefelsäure.

Zur Darstellung dieses Salzes mufs man vollkommen farbloses Coniin anwenden, da bei gefärbtem Oel das rothe Salz

mit einer dunkeln Substanz vermischt erhalten wird, von der es sich nicht trennen läfst. Krystallisirt man es aus einer verdünnten alkoholischen Lösung durch Abdampfen über Schwefelsäure im Vacuum, so vereinigen sich die Krystalle zu festen Kuchen von tiefrother Farbe.

Sie besitzen die Form eines geraden 4seitigen Prisma's, das abgestumpft ist, oder in einer 4seitigen Pyramide endigt. Das Salz ist in kaltem Aether, Alkohol und Wasser nur wenig löslich, leicht aber in siedendem Alkohol, woraus es sich wieder in Krystallen abscheidet. Es kann ohne Zersetzung zu erleiden im Wasserbade auf 100° erwärmt werden, aber bei wenig höherer Temperatur schmilzt es unter Entwickelung von Coniindämpfen. Auf Zusatz von Kali wird es ohne Anwendung von Wärme zerlegt.

I. 0,446 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,4885 Kohlensäure und 0,2165 Wasser.

II. 0,512 Grm. von anderer Bereitung gaben 0,555 Kohlensäure und 0,227 Wasser.

III. 0,7785 Grm. gaben, nach der Methode von Varrentrapp und Will, 0,507 Platinsalmiak.

In 100 Theilen geben diese Zahlen:

	Aeq.	berechnet		gefunden I.	gefunden II.	gefunden III.
Kohlenstoff	17	1275	30,07	29,87	29,56	„
Wasserstoff	18	225	5,30	5,39	4,92	„
Stickstoff	1	175	4,12	4,05	„	„
Platin	1	1233,5	29,09	29,16	29,02	29,07
Chlor	3	1331,2	31,39	„	„	„
		4239,7	100,00.			

Verbindung von Coniin und Quecksilberchlorid. Ein Theil des bei 147—160° destillirten Oels, welches durch Aussetzen an die Luft sich gebräunt hatte, wurde wieder destillirt. Es ging ein klares Oel über und in der Retorte blieb eine dunkle

harzartige Masse. Das Destillat wurde in Alkohol gelöst und eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid zugesetzt. Es entstand ein reichlicher Niederschlag, der beim Umrühren sich auf dem Boden des Gefäfses in Gestalt einer zähen Masse von blafscitronengelber Farbe sich sammelte. Sie ist in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol nur sehr wenig löslich. In Salzsäure löst sie sich und hinterbleibt beim Verdampfen als gummiartige Masse. Beim Aussetzen an die Luft bleibt sie anfangs weich, wird aber allmählig hart und pulverisirbar. Das Pulver ist von blafscitronengelber Farbe und zersetzt sich mit der gröfsten Leichtigkeit. Bei einer Temperatur von 32° giebt es den Geruch nach Coniin aus, der selbst schon beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure bemerklich ist. Bei 100° schmilzt es unter Zersetzung zu einem harten Körper.

I. 0,458 Grm. gaben 0,258 Kohlensäure.

II. 0,558 Grm. gaben nach dem Auflösen in Salpetersäure beim Fällen mit Silberlösung 0,430 Chlorsilber.

Eine zweite Portion dieser Verbindung wurde aus frischem Oel, das bei 169° destillirt war, dargestellt, indem eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid zu einer alkoholischen Lösung des Oels gebracht wurde. Den Niederschlag liefs man ohne umzurühren sich absetzen und erhielt ihn hierdurch als blafscitronengelbes Pulver, das durchaus nicht zusammenbackte.

III. 0,5585 Grm. gaben 0,334 Kohlensäure, 0,135 Wasser und 0,300 Quecksilber. Bei dieser Verbrennung zeigte sich Stickoxydgas.

IV. 0,507 Grm., mit Kalk in einer Röhre zersetzt, gaben 0,300 Quecksilber und der Rückstand 0,384 Chlorsilber.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet	gefunden I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	17	15,11	15,36	„	16,30	„
Wasserstoff	17	2,52	„	„	2,68	„
Stickstoff	1	2,08	„	„	„	„
Quecksilber	4	59,25	„	„	60,34	59,17
Chlor	4	21,03	„	19,17	„	18,73.

Die Verbindung entsteht mithin durch directe Vereinigung von Coniin mit Quecksilberchlorid und gleicht in ihrer Zusammensetzung den correspondirenden Verbindungen von Nicotin *), Anilin **) und Thiosinnamin ***), und enthält gleich der letzteren Substanz 4 Aeq. Quecksilberchlorid.

Zersetzungsproducte des Coniins.

Einwirkung des Sauerstoffs. Die widersprechenden Angaben der Aerzte über die Wirkung des Schierlingextractes zeigen deutlich die unbeständige Natur seines wirksamen Bestandtheils. Zwei Drachmen bis zu einer Unze wurden in einigen Fällen ohne Wirkung gegeben, während eine geringere Menge eines anderen, auf ähnliche Weise bereiteten Extracts sich als ein heftiges Gift zeigte †). Christison schreibt diefs zwei Ursachen zu; einmal der beim Abdampfen eintretenden Zersetzung des Coniins, die sich durch eine reichliche Entwickelung von Ammoniak zu erkennen giebt, und zweitens der bei längerer Einwirkung der Luft eintretenden Zersetzung. Frisch destillirtes, farbloses Coniin wird in der That in lufthaltigen Gefäfsen bald hellbraun, dann röthlich dunkelbraun und endlich wird das Oel in eine fast schwarze, harzartige Masse verwan-

*) Diese Annalen XLI, 114.

**) Ebendaselbst LXVII, 63.

***) Ebendas. LII, 14.

†) Orfila's Toxic. Gen. II, 305.

delt. Destillirt man Coniin bei Luftzutritt, so bleibt gewöhnlich ein Rückstand in der Retorte, dessen Menge von der Länge der Zeit abhängt, während welcher das Oel der Einwirkung der Luft ausgesetzt war. Etwas Coniin wurde 4 Wochen lang in einem flachen Gefäfs der Einwirkung von Sauerstoffgas unter einer Glasglocke ausgesetzt und das Gas erneuert. Es wurde tief roth gefärbt, von allmählig dickerer Consistenz, bis es zu einer weichen, harzartigen Masse geworden war, welche sich in Fäden ausziehen liefs. Es besafs einen starken Geruch nach Coniin und eine stark alkalische Reaction. Um es von unzersetztem Oel zu befreien, wurde es in starker Salzsäure gelöst, worin es leicht löslich war und durch kohlensaures Kali niedergeschlagen. Durch Wiederholung dieser Operation und Auswaschen mit Wasser wurde das Harz rein erhalten. Das Filtrat besafs den Geruch von Coniin.

Das frisch aus einer mäfsig concentrirten Lösung niedergeschlagene Harz besitzt die Farbe von Ziegelmehl und eine gallertartige Consistenz. Aus concentrirten Lösungen scheidet es sich als klebrige, schwarze Masse, dem ursprünglichen Harz ähnlich, ab. Wenn es gut ausgewaschen ist, so besitzt es nicht mehr den Geruch nach Coniin, sondern haucht beim Aussetzen an die Luft im feuchten Zustande einen schwachen Geruch nach Buttersäure aus, der bei Anwendung von geringer Wärme noch bemerklicher wird. Es brennt mit rufsender Flamme und die dabei sich entwickelnden Dämpfe besitzen nicht den geringsten Geruch nach Coniin, sondern riechen nur etwas nach Buttersäure. Andererseits entwickeln alle Coniinverbindungen beim Verbrennen die unangenehmen reizenden Dämpfe dieser Substanz, welche tagelang in dem Laboratorium haften. Das Harz ist wenig in Wasser löslich, das dadurch keine Reaction erhält. Auch in Aether ist es wenig löslich, leicht löslich aber in Alkohol, welche Lösung durch Wasser getrübt wird. Diese Substanz scheint schwach basische Eigenschaften zu besitzen; Cur-

cumapapier, welches man einige Zeit lang mit dem feuchten Harz in Berührung läfst, nimmt eine schwach braune Färbung an. Es löst sich leicht in Salzsäure zu einer fast schwarzen Flüssigkeit, aus welcher es durch Zusatz von Alkali wieder abgeschieden wird. Es enthält Stickstoff, scheinbar in derselben Menge wie Coniin, da es beim Erhitzen mit Natronkalk reichliche Mengen von Ammoniak liefert.

Mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid in alkoholischer Lösung zusammengebracht liefert es Niederschläge, in letzterem Falle aber erst beim Abdampfen.

Dieser harzartige Körper scheint ein Mittelglied zwischen Coniin und dessen gewöhnlichstem Product, der Buttersäure, zu bilden. Beim Kochen von Coniin mit Salpetersäure schied Kali kein Coniin mehr aus, sondern diesen braunen Körper.

Einwirkung von Platinchlorid. Auf Zusatz von Salzsäure zu einem Theil des Oels, der zwischen 160 und 170° übergegangen und durch Aussetzen an die Luft roth geworden war, wurde die Farbe anfangs rosenroth, aber fast augenblicklich bräunlich grün und zuletzt schmutzig braun. Beim Vermischen mit Platinchlorid und Verdunsten im Vacuum schied die Flüssigkeit schwarze Krystalle, vermengt mit einer geringen Menge des rothen Platinsalzes, aus. Nebenbei wurden auch noch weifse, seidenglänzende Krystalle in geringer Menge bemerkt. Die Mutterlauge lieferte beim weiteren Verdunsten einen zweiten Anschufs der schwarzen Krystalle, umgeben von einer dunkeln zähen Flüssigkeit, welche braun wurde und auf Zusatz von Wasser Flocken ausschied. Die schwarzen Krystalle wurden gepulvert und mit Alkohol ausgewaschen.

0,6045 Grm. gaben 0,184 Platin = 30,4 pC. Das rothe Platinsalz enthält 29,08 pC. Auf Zusatz von Kali wurde der Geruch nach Coniin entwickelt und es zeigte sich somit, dafs die Substanz eine Mischung von unzersetztem rothem Salz und einem anderen Körper war, der sich indessen nicht davon trennen

liefs. Die Mutterlauge des rothen Salzes entwickelte bei längerem Verdunsten über Schwefelsäure den Geruch nach Buttersäure, was offenbar von einer oxydirenden Wirkung des Platinchlorids abhing. Da dieses Verhalten dem des Narcotins ähnlich war, so liefs sich vermuthen, dafs eine analoge Zersetzung bei dem Coniin stattfinden möchte, wodurch eine Säure und das Platinsalz einer neuen Base, mit oder ohne Entwickelung von Kohlensäure entstehe. Diese Ansicht wurde durch den Versuch bestätigt. Das Platindoppelsalz von Coniin wurde mit einem Ueberschufs von Platinchlorid in einen, mit einer Gasleitungsröhre versehenen, Kolben gebracht und Kalkwasser vorgeschlagen. Nach kurzem Sieden der Mischung wurde die Farbe weit dunkler und es entwickelte sich Kohlensäure. Zu Anfang der Oxydation zeigte das Kalkwasser den Geruch nach einer fetten Substanz, bei fortschreitender Oxydation wurde derselbe durch den von Buttersäure ersetzt. Durch fortgesetztes Kochen wurde der gröfsere Theil des Platinchlorids zu Metall reducirt. Gegen Ende der Operation wurde der Geruch nach Buttersäure wieder durch den nach einer fetten Substanz ersetzt. Zugleich zeigte sich eine geringe Menge eines Oels, das auf der Oberfläche der destillirten Flüssigkeit schwamm und beim Erkalten halb fest wurde.

Nach etwa 4 Wochen lang fortgesetztem Kochen wurde endlich zur Trockne verdunstet, der dunkle Rückstand wieder mit Wasser ausgekocht und die filtrirte Lösung abermals verdampft. Der Rückstand bestand nun hauptsächlich aus gelben, octaëdrischen Krystallen — langen purpurnen, regelmäfsig 4seitigen Prismen und seideglänzenden weifsen Nadeln. Daneben wurden noch einige Krystalle von unzersetztem Coniin-Platinchlorid beobachtet. Die weifsen Krystalle schienen von saurer Natur zu seyn, da sie von Kali leicht gelöst und von Salzsäure wieder gefällt wurden.

Das Gemenge wurde mit sehr verdünntem Kali behandelt und rasch abfiltrirt, wobei die purpurnen und weifsen Krystalle

sich lösten, die octaëdrischen aber zurückblieben, welche, wie Versuche ergaben, aus Platinsalmiak bestanden. Die Flüssigkeit besafs eine purpurne Farbe und gab beim Verdampfen wieder die früher beschriebenen Krystalle. Sie wurden in Wasser gelöst und hierzu Alkohol gegossen, wodurch lange purpurne Krystalle sich abschieden und eine farblose Lösung erhalten wurde. Die Krystalle wurden auf ein Filter gebracht und mit Alkohol ausgewaschen. Es zeigte sich, dafs dieses Salz das von Magnus beschriebene Kaliumplatinchlorür war. Ein Versuch gab darin 43 pC. Platin, die theoretische Menge beträgt 47 pC.; der Unterschied rührt von der kleinen Menge der angewandten Substanz her. Die vor dem Zusatz von Kali gewonnenen ähnlichen Krystalle waren offenbar das entsprechende Ammoniumsalz.

Die Bildung von Ammoniumplatinchlorür, als Endproduct der Einwirkung von Platinchlorid auf Coniin, ist diesem Alkaloïd nicht eigenthümlich. Es entsteht vielmehr wahrscheinlich in allen Fällen, in welchen Alkaloïde durch Platinchlorid zersetzt werden. Bei früheren Versuchen mit dem Narcotindoppelsalz wurden ähnliche Krystalle erhalten, aber nicht genauer untersucht.

Buttersäure. Es ist diefs eins der gewöhnlichsten Zersetzungsproducte des Coniins durch Oxydationsmittel. Durch blofses Abdampfen der Bromverbindung im Vacuum mit einem Ueberschusse an Brom entsteht diese Säure, wenn die Flüssigkeit concentrirt wird. Auch nimmt man den Geruch nach ihr wahr, wenn das schwefelsaure Salz bei gelinder Wärme über der Spirituslampe zur Syrupsconsistenz verdampft wird. Bei der Destillation von Coniin mit starker Salpetersäure wird sie leicht erhalten. Um die Schwierigkeit zu vermeiden, die Salpetersäure zu entfernen, wurde Chromsäure als Oxydationsmittel angewandt. Coniin wurde mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, ohne Anwendung von Wärme, eine Woche lang stehen gelassen und es zeigte sich bald eine Bildung von Buttersäure. Die Mischung wurde hierauf wiederholt destillirt, um alles Coniin

zu zersetzen. Das Destillat besafs eine stark saure Reaction und in hohem Grade den Geruch nach Buttersäure. Die Natur des Destillates wurde durch folgende Reactionen hinlänglich characterisirt. Beim Vermischen mit Kali und Abdampfen zur Trockne krystallisirte die Verbindung in blumenkohlartigen, sehr zerfliefslichen Massen. Das durch Zersetzung mit Chlorbarium erhaltene Barytsalz wurde zur Trockne verdampft und mit Alkohol ausgezogen; es krystallisirte aus dieser Lösung in langen Prismen, die auf Wasser die characteristische rotirende Bewegung des buttersauren Baryts zeigten. Beim Vermischen des Destillates mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure erhitzte sich die Mischung und es schied sich sogleich Buttersäure-Aether ab, mit dem characteristischen Geruch nach Ananas.

Vergleicht man die Zersetzungsproducte mit der aus den Analysen abgeleiteten Formel des Coniins, so läfst sich die Zersetzung folgendermafsen darstellen :

$$\underbrace{C_{17}\ H_{17}\ N}_{\text{Coniin.}} + 8\ O = 2\ \underbrace{(C_8\ H_7\ O_3)}_{\text{Buttersäure.}} + NH_3 + CO_2.$$

Bei der trocknen Destillation des Tabaks erhielt Zeise *), neben anderen Producten, eine röthliche Flüssigkeit, welche bei der Destillation mit Schwefelsäure Buttersäure lieferte. Es ist möglich, dafs das dem Coniin ähnliche Nicotin hierbei die Quelle der Buttersäure war. Die Zersetzung, welche dabei stattfände, läfst sich auf folgende Art darstellen :

$$\underbrace{C_{10}\ H_8\ N}_{\text{Nicotin.}} + 2\ HO + 5\ O = \underbrace{C_8\ H_7\ O_3}_{\text{Buttersäure.}} + NH_3 + C_2\ O_4.$$

Zersetzt man das Coniinplatinchlorid bei starkem Druck, so entsteht eine weifse, krystallinische Verbindung, welche ich weiter zu untersuchen gedenke.

Die Platindoppelsalze der Alkaloïde, welche ich bis jetzt nach ähnlicher Methode bei Gegenwart eines Ueberschusses von

*) Diese Annalen XLII, 215.

Platinchlorid behandelte, scheinen leicht in neue Verbindungen überzugehen. Ich bin gegenwärtig mit der Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigt.

(Quarterly Journal of the Chemical Society of London No. IV).

Die anorganischen Bestandtheile des Fleisches, nebst einigen Bemerkungen über die Aschenanalysen von Thiersubstanzen;

von Dr. *Franz Keller.*

Die anorganischen Bestandtheile einzelner Organe und Systeme des Thierkörpers sind, mit Ausnahme der Knochensubstanz, bis jetzt keiner genaueren Untersuchung gewürdigt worden — einerseits traf man hierbei namentlich in Bezug auf die allophosphorsauren Verbindungen auf Schwierigkeiten, welche nach einem früheren Standpunct der Wissenschaft fast unüberwindlich schienen, andererseits versprachen die geringe Menge von Elementen und ihre einfachen Verbindungsweisen zu wenig lohnende Resultate. Dagegen wandte sich der Fleifs der Analytiker um so mehr den festen und flüssigen Absonderungen des Thierkörpers zu, man untersuchte Harn, Blut, Faeces von Kranken und Gesunden, um Aufklärung über einzelne pathologische Erscheinungen sich zu verschaffen, beging jedoch den Fehler, weder auf den Salzgehalt der genossenen Nahrung, noch auf die normalen anorganischen Bestandtheile der verschiedenen Organe Rücksicht zu nehmen, deren Bildung, Erhaltung und Neubildung doch die eigentliche Aufgabe des thierischen Lebens ist und deren chemischer Character in innigster Beziehung zu dem Bildungsmateriale (dem Blut) und zu den ihrer plastischen Eigenschaften beraubten Stoffen (Secrete und Excrete) stehen mufs.

Abgesehen davon, dafs man bei den genannten Analysen vielleicht einen zu hohen Werth auf einzelne organische Verbindungen legte, welche nur allgemeine Schlüsse auf die erhöhte oder verminderte Energie des Lebensprocesses gestatten, fehlte bei der Unkenntnifs der normalen anorganischen Bestandtheile des Thierkörpers der Diagnose der Mafsstab zur genaueren Beurtheilung der in einzelnen Organen eingetretenen Störungen, sowie andererseits die Therapie einer rationellen Begründung eines grofsen Theiles ihres Arzneischatzes entbehren mufste.

Die Wichtigkeit der anorganischen Elemente für das normale Leben des thierischen und pflanzlichen Organismus ist Thatsache, wenn auch das Verhältnifs, in welchem sie zu den eigentlich organischen Bildungen stehen, noch nicht zu voller wissenschaftlicher Begründung gelangt ist, wenn auch die Beziehungen von Ursache und Wirkung noch nicht so klar vor Augen liegen, um alle jene vagen Einreden und jenes den Versuch verschmähende, an dem Ueberkommenen festhaltende Mifstrauen gegen alles Neue zu besiegen, welche einer gedeihlichen Anwendung bereits errungener Resulte auf Agrikultur und Heilkunde oft hemmend im Wege stehen. — Allenthalben, im Grofsen, wie im Kleinen, sehen wir das organische Leben an das anorganische, als an seine Grundlage, an die Bedingung seiner Existenz gebunden, es erwacht und gedeiht auf ihm, — seine Entwicklung ist qualitativ und quantitativ davon abhängig. Durch zahllose Analysen von Pflanzenaschen und von Bodenarten, auf welchen jene Pflanzen ein mehr oder minder gedeihliches Wachsthum fanden, hat sich als Wahrheit ergeben, dafs gröfsere Pflanzengruppen sich nicht minder durch gleiche Aschenbestandtheile, wie durch äufseren Bau characterisiren, dafs ferner in den verschiedenen Perioden der Entwickelung ein gröfserer Verbrauch an einzelnen Bodenbestandtheilen eintritt, dafs in einzelnen Organen derselben Pflanze eine vorzugsweise Ablagerung einzelner anorganischer Verbindungen stattfindet, ferner haben

Aschenanalysen verkümmerter und eigentlich kranker Gewächse einen augenfälligen Unterschied des Salzgehaltes dargethan.

Während die Pflanze an dem Boden haftend auf diesem verkommen mufs, wenn ihr die ihrem specifischen Leben entsprechenden Salze entweder ursprünglich nicht geboten sind oder durch eine zweckmäfsige Bodenverbesserung (Düngung) nicht geboten werden, — steht dem Thiere, vorzugsweise dem Menschen, die Auswahl seiner Nahrung frei — er kann dem Boden, auf welchem seine Organe vegetiren — dem Blute, durch den Wechsel der Nahrungsmittel eine wechselnde Zusammensetzung geben, die Diät verändern, wie sie seinem Gesundheitsbedürfnisse entspricht und wie sie oft instinctmäfsig von demselben angestrebt wird.

Die vorliegende, auf Veranlassung meines verehrten Lehrers, Hrn., Professor Liebig, unternommene Arbeit soll ein Beitrag zur Anwendung der neuesten Grundsätze der Agrikulturchemie auf die Physiologie und Medizin seyn — einerseits soll sie die anorganischen Bestandtheile der nächst dem Knochensysteme am meisten verbreiteten Muskelsubstanz darthun, andererseits das Fleisch als Nahrungsmittel sowohl als gebratenes Fleisch mit seinem vollen Salzgehalte, als in der gewöhnlichen Weise der Zubereitung als Suppe und gekochtes Fleisch in seiner Zusammensetzung der vegetabilischen Kost gegenüberstellen.

---

10 Pfd. Fleisch wurden ganz in der Weise behandelt, wie sie am Ende des Aufsatzes beschrieben ist. Der eingetrocknete wässerige Fleischauszug (Fleischbrüheextract) läfst sich leichter zu Asche brennen, als das Fleisch für sich. Hinsichtlich der Beschreibung des ganzen Verfahrens bei diesen ziemlich mühsamen und zeitraubenden Analysen beziehe ich mich auf das Ende dieses Aufsatzes.

Die Fleischbrüheasche löst sich zum gröfsten Theil im Wasser, die Lösung entwickelt, wenn sie eine Zeit lang an der Luft

gestanden hat, mit Säuren eine geringe Menge kohlensaures Gas, sie reagirt und schmeckt alkalisch und trocknet, mit Essigsäure übersättigt, zu einem Syrup ein, welcher sternförmig gruppirte Nadeln absetzt; bei einer neuen Krystallisation derselben erhält man sie in bestimmbaren Krystallen, welche die Form und alle Eigenschaften des sauren phosphorsauren Kali's besitzen, später krystallisirt Chlorkalium aus der Mutterlauge.

Gesammtmenge der Fleischasche von 10 Pfd.

42,92 Grm. = 3,43 pC.

I. *Fleischbrühe.*

35,28 Grm. = 82,2 pC. von der gesammten Fleischasche.

A. Wässeriger Auszug der verkohlten Fleischbrühe		B. Eingeäscherter Kohlenrückstand				
PO_5	28,90	PO_5	43,75	oder	14,72	
Cl	10,02	Cl	2,08	„	2,08	
K	11,03	K	2,29	„	2,29	
SO_3	3,95	SO_3	2,08	„	2,08	
KO	4,65	KO	2,44	„	2,44	
KO	41,95 Fe_2O_3	PO_5	3,12	„	3,12	
	100,50.	CaO	7,28	„	16,56	2 CaO, 2 MgO, PO_5
		MgO	11,40	„	31,15	
			99,81.			

100 Thle. Fleischbrühasche entsprechen für A = 81,5, für B = 18,5 pC., reduciren wir die gefundenen Resultate in beiden Analysen auf diese Zahlen, so erhalten wir für die procentige Zusammensetzung der Fleischbrühe folgende Werthe :

für A.	für B.
23,55 PO_5	2,72 PO_5
8,25 Cl	0,38 Cl
8,98 K	0,42 K
3,21 SO_3	0,38 SO_3
3,78 KO	0,45 KO
34,18 KO	4,69 KO
81,95	3,06 2 CaO, 5,76 2 MgO, 0,57 2 Fe_2O_3, PO_5
	18,43.

sonach im Ganzen

			Mit Weglassung von Chlorkalium
26,27	PO_5		32,04
38,87	KO		47,42
8,63	Cl		„
9,40	K		„
3,59	SO_3		4,38
4,23	KO		5,16
3,06	2 CaO		3,73
5,76	2 MgO	PO_5	7,02
0,57	2 Fe_2O_3		0,69

26,27 PO_3 erfordern als zweibasisch phosphorsaures Salz an KO = 34,65, in der Analyse findet sich ein Ueberschufs von 4,22 KO, welches als ursprünglich an CO_2 gebunden zu betrachten ist, daher auch der gelbe Silberniederschlag, den man in I, A. und B. erhält. Chlor und Phosphorsäure wurden zusammen an Silber gebunden und der erhaltene ausgewaschene Niederschlag mit Salpetersäure zersetzt, das Chlorsilber abgeschieden und das Silberoxyd des phosphorsauren Salzes als Chlorsilber besonders bestimmt, während die Phosphorsäure selbst an Magnesia gebunden bestimmt wurde. Das dem Chlorsilber entsprechende Silberoxyd erforderte in der Berechnung als dreibasisches Salz eine weit kleinere Menge von Phosphorsäure als die direct gefundene — dennoch waren beide Bestimmungen in mehren Versuchen vollkommen gleich. Schon dieser Umstand wies auf ein Gemisch von zwei- und dreibasischem Salz hin.

Bei einem Versuche, den ich mit nicht zuvor ausgekochtem, sondern geradezu getrocknetem Fleische anstellte, erhielt ich im wässerigen Auszug keine Spur von kohlensaurem Alkali, dagegen dreibasisches Salz. Doch war auch die zur Verkohlung nöthige Temperatur eine weit höhere.

Lungenbrühkohle gab ebenfalls keine Kohlensäureentwickelung bei Zusatz von Essigsäure, aber ebensowenig einen gelben Silberniederschlag.

II. *Ausgekochter Fleischrückstand* (von 10 Pfd. Fleisch).

Aschenmenge = 7,64 Grm. = 17,8 pC. der gesammten Fleischasche.

A. Wässeriger Auszug der Fleischkohle (1,04)		B. Kohlenrückstand (6,60)	
47,43	PO_5	55,38	PO_5
49,71	KO	23,30	KO
1,56	CaO	4,61	CaO
0,94	MgO	6,92	MgO
0,28	Fe_2O_3	9,23	Fe_2O_3
	oder :		
43,53	PO_5	27,61	PO_5
49,71	KO	23,30	KO
4,26	2 MgO	18,82	2 MgO
2,14	2 CaO } PO^5	10,48	2 CaO } PO_5.
0,28	2 Fe_2O_3	9,23	2 Fe_2O_3

Um die procentige Zusammensetzung der Asche des mit Wasser ausgekochten Fleisches zu finden, verfährt man wieder wie bei I. Von 100 Thln. der Asche des Fleischrückstandes sind hiernach 13,6 Thle. mit Wasser ausgezogen worden und 86,4 Thle. in der Kohle zurückgeblieben.

5,92	PO_5	17,23	PO_5 *)
6,76	KO	15,25	PO_5
0,29	2 CaO	20,13	KO
0,57	2 MgO } PO^5	9,05	2 CaO
0,05	2 Fe_2O_3	16,26	2 MgO } PO_5
13,59		7,97	2 Fe_2O_3
		85,89,	

sonach im Ganzen :

17,23	PO_5
21,17	PO_5
26,89	KO
9,43	2 CaO
16,83	2 MgO } PO_5
8,02	2 Fe_2O_3
99,48.	

*) Die Menge PO_5 wäre ausreichend, um das vorhandene KO als metaphosphorsaures Salz zu berechnen, da jedoch in allen Auszügen pyrophosphorsaure Salze sich fanden, ist der Ueberschufs an PO_5 als aus den Geweben beim Verbrennen entstanden anzunehmen.

In ähnlicher Weise findet man mit Zugrundelegung der beiden, die Zusammensetzung der Fleischbrühasche und Fleischasche darstellenden Analysen die procentige Zusammensetzung der gesammten Fleischasche.

Die in der Fleischbrühe enthaltene Salzmenge beträgt hiernach 82,2, die im Fleischrückstande = 17,8 Thle. auf 100 Thle. der ganzen Fleischasche und beide besitzen folgende Zusammensetzung :

Fleischbrühe			Fleischrückstand		
21,59	PO_5		6,83	PO_5	
7,09	Cl		4,78	KO	
7,72	K		1,66	2 CaO	PO_5
2,95	SO_3		2,99	2 MgO	
3,47	KO		1,42	$2\ Fe_2O_3$	
31,95	KO				
2,51	2 CaO	PO_5,			
4,73	2 MgO				
0,46	$2\ Fe_2O_3$				

sonach die Asche des ganzen Fleisches :

			Nach Abzug von Chlorkalium
28,42	PO_5		33,66
36,73	KO		43,11
7,09	Cl		„
7,72	K		„
2,95	SO_3		3,46
3,47	KO		4,05
4,17	2 CaO		4,89
7,72	2 MgO	PO_5	9,06
1,88	$2\ Fe_2O_3$		2,26
100,15			100,49.

Eine andere Analyse nach demselben Princip, nur mit einigen später als mangelhaft erkannten Abweichungen ausgeführt, ergab folgende Werthe :

verbrennt; die Asche ist nicht weifs, sondern durch Eisenoxyd bräunlich gefärbt. Die salpetersaure Flüssigkeit wird abgedampft und geglüht, zu wiederholten Malen mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammoniak befeuchtet und gelinde erhitzt, bis man eine kohlenfreie, meist etwas grünlich gefärbte, glasartige, geschmolzene Masse erhält.

Die Menge der bei diesen vier verschiedenen Prozessen erhaltenen Salze gibt die Aschenprocente der Substanz selbst mit grofser Genauigkeit, die Art der Berechnung gibt die Analyse des Fleisches. Lungengewebe auf diese Weise behandelt gab im wässerigen Auszuge der Lungenbrühe beträchtliche Quantitäten von Chlormetallen, wovon kaum Spuren in der Asche der nach älteren Methoden behandelten Substanz sich fanden.

Eine besondere Schwierigkeit der Analysen lag in der Ueberführung der in allen Auszügen sich findenden allophosphorsauren Verbindungen in gewöhnliche Phosphate. Die concentrirtesten Säuren, selbst Schwefelsäure, verwandelten sie selbst nach mehrtägigem Kochen nur unvollkommen, wie man aus den Trübungen erkennt, welche bei den Phosphorsäurebestimmungen durch ein Magnesiasalz im Filtrate nach einiger Zeit entstehen. Kochen und Abdampfen mit Barytwasser genügte ebensowenig — die nachstehende Methode möchte sowohl in Bezug auf Zeitersparnifs als auf Genauigkeit sehr zu empfehlen seyn.

Barytkrystalle, wie sie zur Bereitung des Barytwassers dienen, werden so lange in einem Silbertiegel erhitzt, bis die Masse ruhig schmilzt; die erkaltete strahlig krystallinische Masse wird zu feinem Pulver zerrieben und in einem gut verschlossenen Gefäfse aufbewahrt. Eine gewogene Menge der ebenfalls fein gepulverten und im Luftbade getrockneten allophosphorsauren Verbindung wird mit dem 3—4fachen Volum an Barythydrat auf's Sorgfältigste gemengt und die Mischung in einem Platintiegel über der Lampe einer allmählig gesteigerten Temperatur ausgesetzt. Die Masse kommt nicht immer in voll-

kommenen Flufs, sondern sintert meist, namentlich wenn die Erdphosphate überwiegen, nur zusammen, doch ist bei den angegebenen Verhältnissen die Aufschliefsung resp. Ueberführung immer vollständig.

Die Trennung der einzelnen Bestandtheile hat nun keine Schwierigkeiten mehr. Aus der wässerigen Lösung der geschmolzenen Masse wird durch Schwefelsäure oder kohlensaures Ammoniak der Baryt entfernt und die Bestimmung und Trennung der Alkalien entweder auf indirecte Weise als neutrale schwefelsaure Salze oder als Chlormetalle vorgenommen. Der in Wasser unlösliche Theil, welcher alle Phosphorsäure enthält, wird in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, der etwa sich abscheidende schwefelsaure Baryt bestimmt, durch essigsaures Ammoniak das phosphorsaure Eisenoxyd abgeschieden und aus der essigsauren Lösung die gesammte Phosphorsäure durch essigsaures Bleioxyd gefällt.

Das ausgewaschene Bleiphosphat zersetzt man, nachdem man es sorgfältig vom Filter getrennt, durch Schwefelammonium, filtrirt vom Schwefelblei ab und bestimmt die Phosphorsäure im Filtrat als Magnesiasalz. Man braucht die schwefelammoniumhaltige Lösung nicht zuvor durch Abdampfen oder Säurezusatz in reines phosphorsaures Ammoniak überzuführen.

In der von dem phosphorsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit befinden sich nur noch überschüssiges essigsaures Bleioxyd, ferner Kalk, Magnesia und Baryt als essigsaure Salze. Verdünnte Schwefelsäure entfernt den Baryt vollständig und ebenso das Bleioxyd, bis auf Spuren, welche nur durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium entfernt werden können. Man filtrirt von den schwefelsauren Salzen ab, engt die durchgelaufene Flüssigkeit ein, versetzt sie mit Schwefelwasserstoff, bis keine Trübung mehr entsteht, filtrirt nochmals und trennt in der essigsauren Lösung Kalk und Magnesia nach den bekannten Methoden.

Notiz über die Umwandlung der Aepfelsäure in Bernsteinsäure;

von *Dessaignes* *).

Das Asparagin läfst sich, wie Piria **) nachgewiesen hat, als das Amid der Aepfelsäure betrachten. Wenn es noch unrein in wässeriger Lösung enthalten ist, fängt es bald an zu gähren und verwandelt sich hierbei in bernsteinsaures Ammoniak. Ich dachte nun, dafs die von Piria entdeckten Verhältnisse eine festere Begründung erhalten würden, im Falle es gelänge, die Aepfelsäure, oder eines ihrer Salze, in Bernsteinsäure mittelst eines Gährungsprocesses zu verwandeln.

Neutraler äpfelsaurer Kalk, so wie man ihn aus Vogelbeeren nach Liebig's Methode erhält, wurde in einem mit Papier bedeckten Gefäfs unter einer ziemlich hohen Wasserschichte sich selbst überlassen; es geschah dieſs im Herbst 1847. Nach Verlauf von 3 Monaten war das Wasser mit einer schleimigen, ohne Zweifel organisirten Substanz theilweise erfüllt. In diesem Gebilde und an den Wänden des Gefäfses zeigte sich eine Masse schöner Krystalle von wasserhaltigem kohlensaurem Kalk. Die filtrirte Flüssigkeit wurde durch essigsaures Bleioxyd nur schwach gefällt. Die Bildung von kohlensaurem Kalk und von schleimiger Substanz hörte auf und in dem Maafse, als die Temperatur stieg, das heifst während des Frühlings und des Sommers des folgenden Jahres, bemerkte ich über dem äpfelsauren Kalk, der unmerklich abnahm, die Bildung einer Schichte von prismatischen, feinen und zusammengehäuften Krystallen. Diese Schichte wurde durch grofse Gasblasen, welche aus dem äpfelsauren Kalk aufstiegen, gehoben.

Diese Krystallmasse wurde in warmem Wasser gelöst, durch kohlensaures Natron gefällt und filtrirt. Ich erhielt so eine sehr

*) Ann. de Chim. et de Phys. XXV, 253.

**) Diese Annalen Bd. LXVIII.

wenig gefärbte Lösung, welche durch essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd, Eisenchlorid und Chlorbarium, in letzterem Falle nach Zusatz von Alkohol und Ammoniak, gefällt wurde. Die Flüssigkeit wurde concentrirt, mit einem schwachen Ueberschufs von Salzsäure versetzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mehrmals mit kochendem Aether behandelt. Die ätherische Lösung hinterliefs beim Verdunsten schöne, farblose Prismen einer ohne Zersetzung flüchtigen Säure, welche mit Flamme und ohne einen Rückstand zu hinterlassen auf dem Platinblech verbrannte, mit einem Worte: Bernsteinsäure.

In der That gab das gut ausgewaschene und bei 100° getrocknete Silbersalz beim Verbrennen von 0,624 Grm. Substanz 0,405 Grm. Silber oder 64,80 pC. Silberoxyd; die Rechnung verlangt 65,06 pC.

Die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte und bei 100° getrocknete Säure wurde mit Kupferoxyd verbrannt.

I. 0,2535 Grm. gaben 0,120 Wasser und 0,380 Kohlensäure.

II. 0,4525 „ „ 0,213 „ ; die Kohlensäure ging verloren. Man hat hiernach:

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	40,68	40,88	„
Wasserstoff	5,08	5,25	5,23
Sauerstoff	54,24	„	„
	100,00.		

Die Bernsteinsäure bildet einen beträchtlichen Theil des der Gährung unterworfenen äpfelsauren Kalks. Bei einem anderen Versuch, welchen ich ohne Zweifel abkürzen werde, indem ich das Gefäfs in einer constanten Temperatur von 25—30° erhalte, beabsichtige ich annähernd die Menge der Bernsteinsäure zu bestimmen, die man aus einem gewissen Gewichte äpfelsauren Kalks erhalten kann.

Das Asparagin scheint in den jungen Trieben aller Pflanzen, welche die grofse Familie der Leguminosen ausmachen, vorzu-

kommen. Ich habe nie Körner der zu dieser Familie gehörigen Pflanzen Keimen lassen, ohne davon eine reichliche Menge zu erhalten. Ich nenne nur Bohnen, Linsen, Erbsen, Klee, Esparsette. Welches ist der allen diesen Körnern gemeinsame Bestandtheil, welcher sich während des Keimungsprocesses in Asparagin umwandelt, ist es das Legumin? Diese Frage werde ich im kommenden Frühjahre zu lösen mich bemühen.

Ueber die Darstellung der Bernsteinsäure aus äpfelsaurem Kalk;

von *Just. Liebig.*

Die vorstehenden, ebenso schönen wie wichtigen Beobachtungen von Dessaignes, veranlafsten mich zu versuchen, ob sich der äpfelsaure Kalk nicht rascher und vollkommener, als wie diefs in dem von ihm eingeschlagenen Wege geschah, durch einen gewöhnlichen Gährungsprocefs in bernsteinsauren Kalk überführen und ob sich hierauf nicht ein vortheilhaftes Verfahren zur Fabrikation der Bernsteinsäure im Grofsen begründen liefse.

Diese Versuche sind vollkommen gelungen.

Noch leichter und schneller, wie die Ueberführung des milchsauren Kalkes in buttersauren, läfst sich bei Anwendung derselben Fermente, die man in die Buttersäuregährung benutzt, die Zersetzung des äpfelsauren Kalks bewerkstelligen. Die Aepfelsäure zerfällt unter diesen Umständen in Bernsteinsäure, Essigsäure und Kohlensäure.

Setzt man zu einem Gemenge aus 1 Theil äpfelsaurem Kalk und 5—6 Theilen Wasser den zehnten Theil von dem Volumen des Wassers gewöhnliche Bierhefe, so stellt sich in diesem Gemische, an einem warmen Orte, sehr rasch eine ziemlich lebhafte Gasentwickelung ein. Das Gas, was sich entbindet, ist reine Kohlensäure, es wird von Kali ohne allen Rückstand absorbirt.

Nach Verlauf von drei Tagen bemerkt man eine wesentliche Aenderung in der Form des aufgeschlämmten äpfelsauren Kalkes; er wird körnig, schwer und krystallinisch und diese Körner werden im Verlauf der Gährung immer gröfser. Mit der Vollendung der Gährung, d. h. mit dem Aufhören der Gasentwickelung, verliert die Mischung beim Umrühren ihre schlammige Beschaffenheit, die Körner zeigen sich unter dem Mikroscope aus sternförmig vereinigten durchsichtigen Nadeln zusammengesetzt, welche sich wie schwerer Sand beim Umrühren leicht zu Boden setzen. Diese Krystalle bestehen aus einer Doppelverbindung von bernsteinsaurem Kalk mit kohlensaurem Kalk. Die darüberstehende Flüssigkeit enthält essigsauren Kalk.

Mit gleicher Leichtigkeit und Schnelligkeit wird die Bildung der Bernsteinsäure durch faulendes Fibrin oder faulenden Käse bewirkt, der letztere eignet sich hierzu vorzugsweise. Folgendes Verhältnifs erwies sich als zweckmäfsig.

Es werden drei Pfund roher äpfelsaurer Kalk von der Beschaffenheit, wie man denselben aus dem ausgepreſsten Vogelbeersaft nach zwei- bis dreimaligem Auswaschen mit Wasser erhält (siehe diese Annalen Bd. 38. S. 259), mit 10 Pfd. Wasser von 40° C. in einem steinzeugnen oder irdenen Topfe eingetaigt und dieser Mischung 4 Unzen fauler Käse, der mit Wasser vorher zu einer Emulsion zerrieben wird, zugesetzt. An einem 30—40° warmem Orte stellt sich sehr bald eine Gasentwickelung ein, welche 5—6 Tage (länger in niederer Temperatur) anhält. In einem andern Versuche war bei Anwendung von etwa 15 Pfd. äpfelsaurem Kalk die Gährung in vier Tagen beendigt.

Der körnig krystallinische Absatz wird, wenn alle Zeichen der Gährung verschwunden sind, auf einem Seihtuch gesammelt, mit kaltem Wasser mehrmals ausgewaschen und sodann mit Schwefelsäure die Bernsteinsäure abgeschieden.

Zu diesem Zweck wird dieser rohe bernsteinsaure (und kohlensaure) Kalk mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis kein

Aufbrausen mehr bemerklich ist und die Menge der verbrauchten Schwefelsäure notirt. Man setzt nachher eine, der verbrauchten gleiche Menge verdünnte Schwefelsäure dem Brei zu und erhitzt die ganze Mischung zum Sieden und erhält sie bei dieser Temperatur, bis die körnige Beschaffenheit völlig verschwunden ist. Die über dem gebildeten Gyps stehende Flüssigkeit wird durch einen leinenen Spitzbeutel davon getrennt, der Gyps ausgewaschen und die saure Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt; sie enthält in Lösung ein Gemenge von saurem bernsteinsaurem Kalk mit Bernsteinsäure. Wenn sie soweit abgedampft ist, dafs sich an der Oberfläche eine Krystallhaut zeigt, so setzt man derselben in kleinen Portionen concentrirte Schwefelsäure zu, bis kein Niederschlag von Gyps mehr entsteht. Gewöhnlich erstarrt die Flüssigkeit durch den neugebildeten Gyps zu einer breiartigen Masse; sie wird mit Wasser verdünnt und die Bernsteinsäure durch Auswaschen getrennt. Man erhält jetzt durch Abdampfen der Flüssigkeit und Abkühlen eine Krystallisation von bräunlich gefärbter Bernsteinsäure, welche kleine Mengen von Gyps enthält. Diese gefärbte Säure wird durch Lösung in siedendem Wasser, Filtriren und Abkühlen zum zweitenmal krystallisirt, die Krystalle auf einen Trichter geworfen und mit kaltem Wasser die Mutterlauge entfernt. Die durch diese zweite Krystallisation erhaltene Säure wird auf's Neue in Wasser gelöst, mit etwas Blutkohle oder mit Säure ausgezogenem Beinschwarz zum Sieden erhitzt (wozu man nur geringe Quantitäten bedarf) und die wasserhelle Lösung zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen Krystalle sind blendendweifs, sie können durch Auflösung in Weingeist oder Sublimation von einer Spur beigemengten Gypses leicht gereinigt werden.

Drei Pfund trockner äpfelsaurer Kalk lieferten 15 bis 16 Unzen blendendweifse Bernsteinsäure. In den Versuchen, die ich anstellte, blieb in der Bernsteinsäure-Mutterlauge keine Spur von Aepfelsäure zurück, so dafs also in diesem merkwürdigen

Gährungsprocefs alle Aepfelsäure völlig zersetzt wird. Der Gährungsprocefs mit faulem Käse unterscheidet sich darin von dem mit Bierhefe, dafs sich zuletzt neben Kohlensäure auch Wasserstoffgas entwickelt *).

Die Wissenschaft ist Herrn Dessaignes für seine schöne Entdeckung Dank schuldig und es ist zu hoffen, dafs die Gährung als eins der mächtigsten Hülfsmittel zu chemischen Zersetzungen wohl häufiger in Gebrauch kommen wird, als diefs bisher geschehen. Es ist leicht, sich aus äpfelsaurem Kalk beliebige Mengen dieser seither in so hohem Preis stehenden interessanten Säure darzustellen und eine Menge nützlicher Anwendungen dürften sich an diese Entdeckung knüpfen.

Ueber die Oxydation der flüchtigen Destillationsproducte der Fette;

von Dr. *F. C. Schneider.*

Es sind bisher mehrere Wege bekannt, auf welchen flüchtige fette Säuren erhalten werden. Abgesehen davon, dafs man sie aus den entsprechenden Fetten durch Verseifung und Zerlegung der Seife darstellt, hat man sie auch theils durch Fäulnifs, theils durch Destillation oder Oxydation höher zusammengesetzter fetter Säuren, besonders der Oelsäure und der Kohlenhydrate, ja selbst aus den Proteïnverbindungen erzeugen gelernt. Bei allen diesen Entstehungsweisen ist jedesmal ein hoch zusammengesetzter Körper durch Zerlegung seines Atoms und durch gleichzeitige Sauerstoffaufnahme in fette Säuren verwandelt worden.

*) Zur Bestätigung dieser analytischen Resultate des Hrn. Dessaignes führe ich die folgenden Analysen der durch Gährung erhaltenen Bernsteinsäure an:

			in 100	Dr. Strecker	Dr. Wolff
4 Aeq.	Kohlenstoff	24	40,7	40,3	40,6
3 „	Wasserstoff	3	5,1	5,1	5,5
4 „	Sauerstoff	32	54,2	54,6	53,9.

Wird Oelsäure für sich destillirt, so gibt sie, wie bekannt, schon kleine Mengen fetter Säuren, aufserdem aber der Hauptmasse nach flüchtige, stark riechende Oele — sogenannte Kohlenwasserstoffe. Wird Oelsäure mit Salpetersäure oxydirt, so gibt sie diese Kohlenwasserstoffe nicht, dafür nebst den übrigen Oxydationsproducten auch eine reichliche Menge flüchtiger fetter Säuren. Wenn man nun die Kohlenwasserstoffe, welche bei der Destillation der Oelsäure oder überhaupt der fetten Oele entstehen, für sich absondert und oxydirt, sollten dadurch nicht auch flüchtige fette Säuren gleichsam auf synthetischem Wege gebildet werden? Die Beantwortung dieser Frage ist Gegenstand der nachfolgenden Untersuchung.

Die Destillationsproducte der fetten Oele, sowie der fetten Säuren, die entweder — wie die Oel- und Talgsäure — nicht flüchtig sind, oder deren Zersetzungspunct nahe ihrem Siedepuncte liegt, enthalten aufser den Kohlenwasserstoffen noch Acrolein, oder andere Säuren. Die zur beabsichtigten Untersuchung geeigneten Kohlenwasserstoffe müssen daher zuerst von den genannten Stoffen befreit werden. Dieses gelingt einfach dadurch, dafs man das Destillationsgefäfs mit mehreren Woulf'schen Flaschen in Verbindung bringt, in diesen erhält man die schwerer flüchtigen Destillationsproducte von den leichter flüchtigen abgesondert. Die letzteren dienten zur Untersuchung, sie waren bei der Destillation des Rüböls erhalten worden. Nachdem sie längere Zeit über Silberoxyd gestanden hatten, um das Acroleïn und die etwa darin enthaltenen Säuren zu binden, wurden sie anfangs mit Wasser davon abdestillirt, dann für sich rectificirt.

Das gereinigte Destillat, über Chlorcalcium getrocknet, ist farblos, von durchdringendem, dem Acroleïn nahe verwandtem Geruch. An der Luft und nach längerem Stehen färbt es sich selbst in verschlossenen Gefäfsen gelb, ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, in Alkohol aber gelöst röthet es nach einiger

Zeit damit befeuchtetes blaues Lackmuspapier. Dessen Siedepunct liegt bei 72°, steigt aber ununterbrochen bis auf 175°.

Mit Kupferoxyd in einem Strome Sauerstoffgas verbrannt gaben :

I.	0,256	Grm.	Substanz	0,809	Kohlensäure	und 0,280	Wasser.
II.	0,2694	„	„	0,853	„	„ 0,290	„
III.	0,161	„	„	0,5103	„	„ 0,174	„

Diesen Zahlen entspricht die procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	86,19	86,39	86,17
Wasserstoff	12,15	11,96	11,97
Sauerstoff	1,66	1,65	1,86
	100,00	100,00	100,00.

Hieraus berechnet sich das Verhältnifs $C_6 : H_5$.

Trockenes Ammoniakgas wird von den Kohlenwasserstoffen in geringer Menge absorbirt, ohne jedoch eine weitere Veränderung in ihnen hervorzubringen.

Werden deren Dämpfe über erhitzten Natronkalk geleitet, so zeigt sich je nach dem Grade der angewandten Wärme eine entsprechende Reaction. Ist die Erhitzung des Natronkalkes mäfsig, so destillirt der gröfsere Theil der Kohlenwasserstoffe unverändert über. Ist die Temperatur höher, so bräunt sich der Natronkalk durch abgeschiedene Kohle, der widrige Geruch der Kohlenwasserstoffe ist in einen minder unangenehmen verwandelt und nur wenig von denselben destillirt unverändert ab. Zersetzt man den Natronkalk mit Schwefelsäure, so entwickelt sich in beiden Fällen Kohlensäure und man erhält, wenn das Gemenge einer Destillation unterworfen wird, eine schwach sauer reagirende Flüssigkeit, die mit Silberoxyd ein in kaltem Wasser schwer lösliches Salz bildet, das sich beim Erwärmen unter theilweiser Zersetzung und Abscheidung von metallischem Silber löst. Aus der erkaltenden Lösung scheiden sich weifse, am Lichte schnell schwarz werdende Blättchen ab, die zufolge der vor-

genommenen Atomgewichtsbestimmungen aus einem Gemenge von butter- und valeriansaurem Silberoxyd bestanden.

Die rascheste Umänderung erfahren die Kohlenwasserstoffe durch concentrirte Salpeter- und durch Chromsäure. Die dabei gebildeten neuen Körper sind der Hauptgegenstand der vorliegenden Untersuchung.

A. *Oxydation der Kohlenwasserstoffe durch Salpetersäure.*

Bringt man kleine Mengen der Kohlenwasserstoffe mit concentrirter Salpetersäure zusammen, so findet eine sehr lebhafte Einwirkung statt, die Masse erhitzt sich, entwickelt rothe Dämpfe von salpetriger Säure, ein zimmtartiger Geruch wird nebst dem nach Blausäure und Bittermandelöl deutlich wahrnehmbar. Dabei erscheint die Flüssigkeit dunkel gefärbt und an den Gefäfswänden scheidet sich eine harzartige klebende Masse ab. Wird die Oxydation durch stets neuen Zusatz von Salpetersäure fortgesetzt, so schwindet nach und nach die eben erwähnte harzige Masse, der Retorteninhalt erscheint homogen, trennt sich aber beim Erkalten in zwei Schichten. Die Oxydation ist vollendet, sobald die Salpetersäure selbst bei der Siedhitze keine Wirkung mehr hervorbringt, die Entwickelung der rothen Dämpfe aufhört und die Flüssigkeit eine hellere Farbe annimmt. Nach längerem Stehen, besonders in der Kälte, theilt sich dann die Flüssigkeit in zwei Schichten, in eine specifisch leichtere, ölartig dunkelgefärbte und in eine schwere, wässerige hellere Schichte.

Der Apparat bestand aus einer geräumigen, mit dem Halse aufwärts gerichteten Retorte, deren Hals, mit Ausschlufs jeden Kittes, durch eine gut anschliefsende Glasröhre sehr verlängert und mittelst des Liebig'schen Kühlapparates abgekühlt wurde. Durch diese Vorrichtung war das Entweichen der bei der starken Erwärmung verflüchtigten Dämpfe verhindert, indem diese verdichtet immer wieder in die Retorte zurückflossen.

Da die oxydirte Flüssigkeit aus zwei Körpern bestand, die sich gegen Wasser gerade entgegengesetzt verhalten, so wurde

auch die vollständige Trennung derselben durch Zusatz von mehr Wasser versucht. Es schied sich nach längerem Stehen eine braunrothe Masse von ölartiger Consistenz, starkem Geruche nach Bittermandelöl und saurer Reaction auf dem Boden des Gefäfses ab. Sie möge vorläufig Nitrokörper heifsen. Die davon abgegossene wässerige Flüssigkeit ist durch die anwesenden Fettsäuren emulsionsartig trübe und riecht nach Valerian- und Buttersäure.

Um die fetten Säuren zu binden und die vorhandene Salpetersäure zu entfernen, wurde die wässerige Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali gesättigt und zur Krystallisation verdampft. Die Salpeterkrystalle wurden von der schwer krystallisirbaren Mutterlauge getrennt, letztere mit Schwefelsäure zersetzt. Auf ihrer Oberfläche schied sich dabei eine sauer reagirende Fettschichte ab. In der Voraussetzung, diese Fettschichte dürfte vorzüglich aus den fetten Säuren mit höherem Kohlenwasserstoffgehalte bestehen, deren Trennung vorzüglich in der Form von Barytsalzen ausführbar schien, wurde die bezeichnete Oelschichte von der übrigen Flüssigkeit abgehoben, mit Barytwasser gesättigt, aufgekocht, kochend heifs filtrirt, im Filtrate der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt, darauf abermals gekocht, filtrirt und die Lösung zum Krystallisiren gebracht.

Die von der Oelschichte getrennte Flüssigkeit wurde mit Wasser so lange destillirt, bis das Destillat keine saure Reaction mehr zeigte, dieses mit Soda gesättigt und zur Krystallisation verdampft. Die entstandenen Krystalle hatten die Form und die Eigenschaften des essigsauren Natrons, sie wurden von der Mutterlauge getrennt, beide für sich mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt, die Silbersalze weiter untersucht.

Untersuchung der Barytsalze.

Ist der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt und die Salzlösung filtrirt, so erscheint diese gelb gefärbt. Die gelbe

Färbung wird durch die Verunreinigung der Säuren mit dem Nitrokörper verursacht.

Oenanthylsaurer Baryt. Beim Verdampfen der Lösung bilden sich zuerst blättrige Krystalle von gelber Farbe, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus der kochend heifsen Lösung entfernt werden kann. Es scheidet sich nämlich beim Kochen eine harzartige klebende Masse ab, die in Wasser sich sehr schwer löst. Die möglichst gereinigten Krystalle gaben bei der Atomgewichtsbestimmung folgende Zahlen :

I. 0,1275 Grm. lieferten 0,0645 kohlensauren Baryt.
II. 0,0995 „ „ 0,0505 „ „
III. 0,1465 „ „ 0,0755 „ „

Hieraus ergibt sich, dafs die erhaltenen Krystalle önanthylsaurer Baryt sind, wie die Vergleichung der gefundenen mit den berechneten Zahlen lehrt.

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
Atomgewicht	197,64	195,3	194,3	194,5
Baryt in Procenten	38,78	39,24	39,43	39,38.

Capronsaurer Baryt. Die vom vorigen Salze abgegossene Mutterlauge lieferte beim weiteren Eindampfen in warzenförmige Gruppen vereinigte Nadeln, die alle Eigenschaften des capronsauren Baryts zeigten, aber gleichfalls vom anhaftenden Nitrokörper gelb gefärbt waren. Ihre Reinigung geschah auf die beim önanthylsauren Baryt angeführte Weise.

I. 0,200 Grm. Salz gaben 0,1076 kohlensauren Baryt.
II. 0,170 „ „ „ 0,0915 „ „
III. 0,1955 „ „ „ 0,1045 „ „

Hieraus berechnet sich :

		gefunden		
		I.	II.	III.
Atomgewicht	183,6	183,3	183,3	184
Baryt in Procenten	41,73	41,80	41,82	41,53.

Valeriansaurer Baryt. Die rückständige, schon sehr dickflüssige Mutterlauge schied nach längerem Stehen glänzende Blättchen ab, welche, auf die angegebene Art gereinigt, nach ihrem Aussehen und ihren Eigenschaften valeriansaurer Baryt seyn mufsten.

Eine Atomgewichtsbestimmung gab für 0,1365 Grm. Salz 0,0785 kohlensauren Baryt.

	berechnet	gefunden
Atomgewicht	169,64	171
Baryt in Procenten	45,18	44,68.

Der Rest der Flüssigkeit besteht aus einem Gemenge von Barytsalzen aus den nächst niedrigeren fetten Säuren. Er krystallisirt nicht mehr, sondern trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, in der nur wenige Körnchen von buttersaurem Baryt zerstreut liegen. Durch Zersetzung mit salpetersaurem Silberoxyd gelingt die vollständige Trennung der Salzmasse.

Nicht unerwähnt möge bleiben, dafs die Scheidung und Reindarstellung der angeführten Barytsalze durch den gleichfalls an Baryt gebundenen Nitrokörper sehr erschwert wird. Noch ehe die Salzlösung zum Krystallisationspuncte verdampft, bedeckt sich ihre Oberfläche, wie auch die Wand des Gefäfses, mit einer zähen klebenden Haut und hindert einerseits das weitere Verdampfen, andererseits die Isolirung der Krystalle. Sie mufs daher immer entfernt werden, so wie es auch zweckmäfsig ist, das Gefäfs immer zu wechseln. Durch wiederholtes und anhaltendes Auskochen dieser häutigen Abscheidungen erhält man eine nicht zu verachtende Menge fettsaurer Salze, indem sich hierbei der Nitrokörper zersetzt, mit den Wasserdämpfen entweicht ein eigenthümlich riechender Stoff, während sich eine harzige Masse abscheidet. Uebrigens zeigte es sich im weiteren Gange der Untersuchung, dafs in diesem Falle die Trennung der fetten Säuren in der Form von Silbersalzen vortheilhafter und schneller ausführbar ist.

Untersuchung der Silbersalze.

Wie bereits erwähnt, wurde das saure Destillat der oxydirten Kohlenwasserstoffe nach ihrer Behandlung mit Kali und Schwefelsäure mit kohlensaurem Natron gesättigt, das Natronsalz krystallisirt, die erhaltenen Krystalle, so wie die Mutterlauge, mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt. Es schied sich ein sehr voluminöser, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag ab, der sich nach einiger Zeit, besonders beim Erwärmen, schwärzte, in kochend heifsem Wasser sich löste und beim Erkalten sich wieder krystallinisch ausschied. Die Verschiedenheit der gebildeten Krystalle deutete auf ein Gemenge von mehreren Salzen, deren Trennung bei ihren verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen durch Umkrystallisiren leicht ausführbar ist.

Essigsaures Silberoxyd. Das aus dem krystallisirten Natronsalz erhaltene Silbersalz hatte die Form, die Eigenschaften und das Atomgewicht des essigsauren Silberoxyds.

I. 0,2277 Grm. Salz hinterliefsen 0,1475 metallisches Silber.
II. 0,178 „ „ „ 0,1151 „ „

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
Atomgewicht	167	166,7	167
Silberoxyd in Procenten	69,46	69,58	69,45.

Valeriansaures Silberoxyd. Das aus der Mutterlauge erhaltene Silbersalz krystallisirte beim Erkalten der heifsen Lösung in weifsen Blättchen, die sich am Lichte schwärzten. Aus heifsem Wasser umkrystallisirt gaben:

0,2156 Grm. Salz 0,113 metall. Silber. Hieraus ergibt sich:

	berechnet	gefunden
Atomgewicht	209	207
Silberoxyd in Procenten	55,50	56,29.

Buttersaures Silberoxyd. Die vom vorigen Salze getrennte Flüssigkeit lieferte nach ihrem völligen Erkalten und bei weite-

rem Verdunsten dendritenförmige Krystalle, mit allen Charakteren des buttersauren Silberoxyds.

I. 0,163 Grm. Substanz gaben 0,090 metallisches Silber.
II. 0,1306 „ „ „ 0,0756 „ „
III. 0,0748 „ „ „ 0,041 „ „

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
Atomgewicht	195	196	194	195,6
Silberoxyd in Procenten	59,48	59,11	59,70	59,31.

Bei einer Elementaranalyse wurden 3,51 pC. Wasserstoff erhalten. Die Theorie fordert 3,59. Die Kohlenstoffbestimmung ging verloren.

Metacetonsaures Silberoxyd. Die vom valerian- und buttersauren Silberoxyd rückständige Flüssigkeit setzte nach weiterem Verdampfen kleine harte Körner ab, die sich beim Kochen unter Schwärzung lösten, beim Erhitzen ruhig schmolzen und auch in den übrigen Eigenschaften mit dem metacetonsauren Silber übereinstimmten.

I. 0,113 Grm. Substanz gaben 0,0675 metallisches Silber.
II. 0,0855 „ „ „ 0,051 „ „

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Atomgewicht	181	180,8	181
Silberoxyd in Procenten	64,09	64,16	64,07.

0,3142 Grm. Subst. gaben, mit Kupferoxyd in einem Strome Sauerstoff verbrannt, 0,2286 Kohlensäure und 0,078 Wasser.

		berechnet		gefunden
6 Aeq.	Kohlenstoff	36	19,89	19,73
5 „	Wasserstoff	5	2,76	2,67
3 „	Sauerstoff	24	13,26	13,64
1 „	Silberoxyd	116	64,09	64,16
		181	100,00	100,00.

Metacetonessigsaures Silberoxyd. Nachdem die Krystallisation des metacetonsauren Silberoxyds erschöpft war, wurde

die Mutterlauge eingedampft. Es bildeten sich dendritenförmige glänzende Krystalle, die beim Glühen ein feines Netz von metallischem Silber zurücklassen. Atomgewicht und Elementaranalyse gaben die Zahlen des metacetonessigsauren Silberoxyds.

I. 0,2723 Grm. Substanz gaben 0,1692 metallisches Silber.
II. 0,092 „ „ „ 0,057 „ „
III. 0,0986 „ „ „ 0,616 „ „

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
Atomgewicht	174	173	174	174
Silberoxyd in Procenten	66,59	66,74	66,55	66,45.

Bei der Elementaranalyse gaben 0,2714 Grm. Substanz 0,1671 Kohlensäure und 0,059 Wasser.

		berechnet		gefunden
5 Aeq.	Kohlenstoff	30	17,24	16,80
4 „	Wasserstoff	4	2,29	2,41
3 „	Sauerstoff	24	13,88	14,13
1 „	Silberoxyd	116	66,59	66,66
		174	100,00	100,00.

Der Rest der Flüssigkeit enthielt essigsaures Silberoxyd.

Der *Nitrokörper*, welcher aus den oxydirten Kohlenwasserstoffen durch Wasser gefällt wurde, stellte der Erforschung seiner Zusammensetzung viele Schwierigkeiten entgegen.

Wie bereits erwähnt, ist er von ölartiger Consistenz, braunroth gefärbt, schwerer als Wasser, in dem er nur sehr wenig löslich ist, von saurer Reaction. Wird er für sich erhitzt, so entwickelt er bei einer die Temperatur des siedenden Wassers übersteigenden Wärme rothe Dämpfe und schwärzt sich durch theilweise Zersetzung und Ausscheidung von Kohle. Aus der geschwärzten Masse lassen sich mit Kali fette Säuren ausziehen. Unterwirft man den Nitrokörper nach Zusatz von Wasser einer raschen Destillation, so erhält man gleichfalls im Destillate fette Säuren, zugleich wird ein Theil desselben mit in die Vorlage

übergerissen. Mit den Basen verbindet er sich in wenig characteristischen Formen, mit Kali gibt er eine unkrystallisirbare Verbindung von dunkelbrauner Farbe, mit Baryt vereinigt er sich zu einer zusammenbackenden Masse, mit Silberoxyd erhält man einen rehfarbenen Niederschlag.

Wird der Nitrokörper mit Kalihydrat geschmolzen, so bräunt sich die Masse, es entweicht Ammoniak, an das Kali sind fette Säuren gebunden. Auf Zusatz von Schwefelsäure entwickelt sich Blausäure. Die bei der nachfolgenden Destillation erhaltenen Säuren wurden mit Baryt gesättigt und bei der Untersuchung als Oenanthyl-, Capron- und Valeriansäure erkannt.

Am vollständigsten gelingt die Zersetzung des Nitrokörpers in seine Bestandtheile durch trockenes Ammoniakgas, das in denselben geleitet wird. Es bildet sich eine helle rothe Flüssigkeit, aus der sich eine schwere Oelschichte absetzt. Diese besitzt, mit Wasser gewaschen, keine saure Reaction, ist nicht flüchtig, gleicht an Geruch und Farbe vollkommen dem Benzoylwasserstoff, gibt aber, mit alkoholischer Kalilösung versetzt, kein benzoësaures Kali, sondern bleibt nur in derselben aufgelöst und kann durch Zusatz von Wasser wieder gefällt werden. Destillirt man die Mischung, so geht der Weingeist mit einem Oele über, das den Geruch nach Bittermandelöl nur schwach besitzt, in Wasser kaum löslich ist und in demselben untersinkt. Destillirt man dieses Oel für sich auf's Neue, so erhält man wieder einen öligen Körper, in dem Destillirkölbchen bleibt aber Kohle zurück, diese Ausscheidung von Kohle findet selbst nach einer zweiten und dritten Rectification statt, das rectificirte Oel dagegen hat Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnifs als sie Wasser bilden, aufgenommen, wie sich aus den mit beiderlei Oelen vorgenommenen Elementaranalysen ergab. Ist der Weingeist entfernt, so erhält man noch weiter von dem ölartigen Körper, der durch fortgesetzte Destillation mit Wasser von Kali vollständig getrennt werden kann. Die Entwässerung des Oeles

geschah durch Destillation über Aetzkalk. Zersetzt man nach Entfernung des Oeles die Kalilauge mit Schwefelsäure und destillirt das Gemenge, so wird eine saure Flüssigkeit von widerwärtigem Geruch erhalten, die mit Barytwasser gesättigt eine so geringe Menge Salz lieferte, dafs dessen Säure nicht ermittelt werden konnte.

Die ammoniakalische Lösung, welche sich über dem eben besprochenen ölartigen Körper befindet, gibt nach Verjagung des überschüssigen Ammoniaks durch Erhitzen mit Silbersalpeter einen reichen weifsen, in Säuren und Ammoniak löslichen Niederschlag. Der gröfsere Theil dieses Präcipitates löst sich ohne Schwärzung in kochendem Wasser und fällt beim Erkalten wieder in weifsen Flocken nieder. Der in Wasser ungelöste Theil löste sich in kochendem Alkohol, aus dem er beim Erkalten und Verdunsten des Weingeistes als weifses Pulver niederfiel.

0,0747 Grm. desselben gaben 0,0322 metallisches Silber. Hieraus ergibt sich für das *caprylsaure Silberoxyd* :

	berechnet	gefunden
Atomgewicht	251	250,5
Silberoxyd in Procenten	46,21	46,29.

Das Silbersalz, welches sich aus der wässerigen Lösung zuerst abschied, zeigte die Zusammensetzung des önanthylsauren Silberoxyds.

I. 0,0988 Grm. Substanz gaben 0,045 metallisches Silber.
II. 0,129 „ „ „ 0,0585 „ „

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Atomgewicht	237	237	238
Silberoxyd in Procenten	46,64	48,92	48,71.

Die nachfolgende Krystallisation bestand aus einer Doppelverbindung von capron- und önanthylsaurem Silberoxyd, denn 0,1598 Grm. Substanz gaben 0,075 metallisches Silber. Hieraus berechnet sich :

	berechnet	gefunden
Atomgewicht	230	230
Silberoxyd in Procenten	50,43	50,41.

Für das capronsaure Silberoxyd fordert die Theorie als Atomgewicht die Zahl 223 und 52,01 pC. Silberoxyd. Es wurde demnach entweder ein Gemenge von önanthylsaurem und capronsaurem Silberoxyd, oder eine Doppelverbindung aus beiden Säuren erhalten; letzteres wird dadurch wahrscheinlicher, dafs das Salz durch Umkrystallisiren gereinigt war und dafs das Atomgewicht, so wie der Procentgehalt des Silberoxyds genau der berechneten Mittelzahl entspricht.

Die Mutterlauge enthielt noch Silbersalze mit den nächst niedrigeren fetten Säuren, bis herab zur Metacetonsäure. Nach dem bereits füher Mitgetheilten bietet die specielle Angabe kein weiteres Interesse.

Nachdem die leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffe bezüglich ihres Verhaltens zur Salpetersäure untersucht waren, wurden die schwerer flüchtigen denselben Versuchen unterworfen. Das Ergebnifs der Untersuchung war dasselbe, nur ist der Nitrokörper von salbenartiger Consistenz und die Trennung der Barytsalze wurde durch die Beimengung gröfserer Quantitäten der oben beschriebenen harzigen Masse noch schwieriger.

B. *Oxydation der Kohlenwasserstoffe durch Chromsäure.*

Werden die Kohlenwasserstoffe in einen Kolben, der mit dem Liebig'schen Kühlapparat in Verbindung ist und in welchem sich doppeltchromsaures Kali mit Schwefelsäure befindet, eingetragen, so findet bei gewöhnlicher Temperatur nur eine sehr geringe Einwirkung statt, beim Erhitzen dagegen wird die Reaction sehr bedeutend, dadurch aber wird, weil sich die Kohlenwasserstoffe hierbei gröfstentheils verflüchtigen, die Oxydation bedeutend verzögert. Nachdem keine Einwirkung der Chromsäure auf den übrigen Kolbeninhalt mehr bemerkbar ist, wird

letzterer abdestillirt, das Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt, das Natronsalz mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt. Die Untersuchung der Silbersalze wies die Metaceton- und die Essigsäure, diese in vorwiegender Menge als die einzigen Oxydationsproducte nach. Höhere fette Säuren wurden nicht gefunden.

Die ganze Untersuchung ergibt als Resultat, dafs die Kohlenwasserstoffe, welche bei der trocknen Destillation der Fette erhalten werden, durch oxydirende Mittel, wie Alkalien, Salpeter- und Chromsäure, wieder in fette Säuren zurückgeführt werden. Die gröfsere Anzahl — von der Essigsäure bis einschliefslich zur Caprylsäure — wird bei der Oxydation mit Salpetersäure erhalten. Der Grund, dafs dieses Oxydationsmittel die gröfste Ausbeute liefert, dürfte in dem gleichzeitig gebildeten Nitrokörper zu finden seyn, der aus einem Gemenge von Untersalpetersäure, von einem flüchtigen Oele mit höherem Sauerstoffgehalte als in dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff enthalten ist und von fetten Säuren besteht. Dieser Körper entzieht die höheren fetten Säuren, welche sich vorzüglich in demselben befinden, so die Caprylsäure, die nur im Nitrokörper nachzuweisen war, der weiteren Oxydation. Dafs dem so wirklich sey, machen die Oxydationsproducte der Chromsäure sehr wahrscheinlich. Hierbei fehlt das schützende Nebenproduct, das die gebildeten fetten Säuren der weiteren Oxydation entzieht, und aus diesem Grunde wurden nur die niedersten derselben erhalten.

Schliefslich die Bemerkung, dafs ich diese Untersuchung im Laboratorium des Hrn. Prof. Redtenbacher gemacht habe.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Fettsäure;

von *Ad. Schlieper.*

In allen chemischen Lehrbüchern wird angeführt, dafs die Fettsäure durch Kochen mit Salpetersäure keine Veränderung erleide; die Aehnlichkeit, welche dieselbe aber in vielen ihrer physikalischen Eigenschaften mit der Benzoësäure zeigt, liefs der Vermuthung Raum, dafs sie sich auf ähnliche Weise wie die letztere durch Einwirkung starker Salpetersäure in eine *Nitrofettsäure* $C_{10}\overset{H_7}{NO_4}O_3$ verwandeln lasse. Auf jeden Fall war es interessant, zu erfahren, ob die Einwirkung der Salpetersäure auf dieses constante Zersetzungsproduct der Oelsäure in erhöhter Temperatur nicht die Erzeugung von einer oder mehreren der Säuren veranlafste, welche Laurent durch directe Einwirkung dieses Agens auf Oelsäure hervorgebracht hat.

Die zu diesem Versuche dienende Fettsäure wurde durch Destillation der rohen, im Handel vorkommenden Oelsäure erhalten; das rohe Destillat wurde zu wiederholten Malen mit Wasser ausgekocht, die wässerigen Auszüge mit NaO CO_2 gesättigt und zur Trockne verdampft; zur Entfernung des caprylund caprinsauren Natrons wurde die trockne Salzmasse sodann mit heifsem absoluten Alkohol erschöpft, welcher das fettsaure Natron ungelöst läfst. Letzteres wurde sodann in Wasser gelöst und die Fettsäure mit Salzsäure ausgefällt; dieselbe wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und stellte nach dem Trocknen eine lockere, sehr leichte, weifse, aus kleinen glänzenden Krystallschüppchen bestehende Masse dar.

Um die Bildung einer Nitrofettsäure zu prüfen, wurde ein Theil Fettsäure mit 20—30 Theilen roher käuflicher Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. in einem Kolben erwärmt; in der

Kälte findet keine Lösung statt, welche jedoch kurz vor dem Siedepuncte vollständig erfolgt, zu gleicher Zeit deuten die entstehenden rothen Dämpfe von NO_4 und die orangenrothe Farbe, welche die Flüssigkeit annimmt, eine Zersetzung der Fettsäure an. Die salpetersäure Lösung wurde nun auf dem Sandbade in continuirlichem gelinden Sieden erhalten, so dafs die verdampfende Salpetersäure sich zum gröfsten Theil in dem langen Kolbenhalse condensirte und zurückflofs. Nach 2—3stündigem Sieden wurde ein kleiner Theil der heifsen salpetersauren Lösung ausgegossen, um zu untersuchen, ob die Bildung einer Nitrofettsäure stattgefunden habe, obgleich die fortwährende, jedoch sehr langsame Entwicklung von rothen Dämpfen zur Genüge anzeigte, dafs die Zersetzung noch nicht beendet sey.

Die heifse, salpetersaure Lösung, mit dem 8—10fachen Volum kalten Wassers vermischt, schied eine grofse Menge allem Anscheine nach unveränderte Fettsäure aus, dieselbe zeigte nach dem Auswaschen der Salpetersäure und Trocknen alle physikalischen Eigenschaften derselben. Zur gröfsern Sicherheit habe ich das Silbersalz der so erhaltenen Säure dargestellt und analysirt, woraus sich dann ergab, dafs es reine Fettsäure war.

0,312 Grm. des Silbersalzes gaben 0,161 Ag, was einem Silberoxydgehalt von 55,41 pC. entspricht.

Fettsaures Silber enthält 55,76 pC. Silberoxyd.

Die Nichterzeugung einer Nitrofettsäure auf diesem Wege ist also unzweifelhaft.

Ich möchte hier nicht unerwähnt lassen, dafs es wohl keine leichtere Methode gibt, die gewöhnlich etwas gelblich weifs gefärbte Fettsäure schneeweifs, gut krystallisirt und vollkommen rein zu erhalten, als die Behandlung mit Salpetersäure, welche fast mit gar keinem Verluste verknüpft ist. Es genügt, die unreine Fettsäure mit der 5—6fachen Menge oder mehr Salpetersäure eben aufzukochen und die Lösung mit einer grofsen

Menge siedenden Wassers zu vermischen; beim Erkalten krystallisirt die Fettsäure dann vollkommen rein heraus.

Der übrige Theil der Lösung von Fettsäure in Salpetersäure wurde bis zum Aufhören der Stickoxydgasentwickelung unter beständiger Erneuerung der verdampfenden Salpetersäure in beständigem Sieden erhalten; die Oxydation der besagten Säure geht äufserst langsam von Statten, dieselbe nahm für eine Quantität von 15 Grm. Fettsäure acht Tage in Anspruch. Nachdem die gelbe Farbe der Flüssigkeit sich in eine fast weifse verwandelt hatte und die Entwickelung des Stickoxydgases vollkommen aufgehört hatte, wurde der Inhalt des Kolbens in eine flache Schaale ausgegossen, mit dem gleichen Volum Wasser vermischt und auf dem Wasserbade, unter beständigen kleinen Zusätzen von Wasser, die Salpetersäure allmählig abgetrieben; der weifse Rückstand wurde in Wasser gelöst, filtrirt und auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft; hierauf zum Krystallisiren über Schwefelsäure gestellt.

Regelmäfsige Krystalle konnten nicht erhalten werden; vielleicht, dafs die Menge der, der Krystallisation überlassenen Flüssigkeit nicht hinreichend war, sondern die ganze Flüssigkeit erstarrte sehr bald zu einer weifsen, bröckeligen, krystallinischen, etwas klebenden Masse, von ungefähr dem Ansehen des auf eben diese Weise krystallisirten reinen Traubenzuckers. Diese Substanz ist eine starke Säure, und zwar im vollkommen reinen Zustande und das einzige Product, was bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Fettsäure entsteht. Dieselbe hat, wie sich gleich ergeben wird, gleiche Zusammensetzung und vollkommen gleiche Eigenschaften mit der *Brenzweinsäure*, so weit nämlich eine Vergleichung mit den schwankenden Angaben, die wir über die letztere besitzen, möglich war.

Zur Analyse wurde die Säure über Schwefelsäure getrocknet und dann geschmolzen, wobei sie aber nicht mehr an Gewicht

verlor; dieselbe wurde mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt und gab folgende Resultate :

1) 0,349 Grm. Substanz gaben 0,579 Kohlensäure und 0,1915 Wasser.

2) 0,3293 Grm. Substanz gaben 0,5485 Kohlensäure und 0,1805 Wasser.

Hieraus berechnet sich die Formel :

$C_5 H_4 O_4 = C_5 H_3 O_3, HO$ *Brenzweinsäurehydrat.*

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_5	375	45,45	45,27	45,42
H_4	50	6,06	6,09	6,09
O_4	400	48,49	48,64	48,49
$C_5 H_4 O_4$	825	100	100	100.

Hiernach nimmt 1 Aequivalent Fettsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure, 5 Aeq. Sauerstoff auf und verwandelt sich in 2 Aequivalente Pyroweinsäurehydrat.

1 Aeq.	Fettsäure	$= C_{10} H_8 O_8$
5 „	Sauerstoff	O_5
2 „	Brenzweinsäurehydr.	$= C_{10} H_8 O_6 = 2 (C_5 H_3 O_3, HO)$.

Diese Säure unterscheidet sich demnach von der ihr in manchen Eigenschaften ähnelnden Lipinsäure durch ein Aeq. Sauerstoff, was die letztere mehr hat.

Die in Rede stehende Säure hat folgende Eigenschaften, welche fast ganz übereinstimmen mit den Angaben von Pelouze über die Brenzweinsäure; die sehr geringen Abweichungen in Bezug auf das Krystallisationsvermögen der Säure waren mir durch die kleine Menge der Säure, die mir zu Gebote stand, nicht möglich auszugleichen.

Die Säure stellt, wie erwähnt, eine vollkommen weifse, krystallinische, ein wenig zusammenbackende Masse dar, durchaus luftbeständig, in einem Wasserbade erhitzt kam dieselbe in einen halbflüssigen Zustand, wenige Grade über 100 schmolz

dieselbe jedoch zu einer wasserklaren Flüssigkeit, beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrend. Vorsichtig auf einem Platinblech erhitzt, verflüchtigt sich dieselbe vollkommen ohne Rückstand, mit Verbreitung eines weifsen erstickenden Dampfes. Zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, sublimirt dieselbe unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes in stark glänzenden prismatischen Nadeln, welche alle Reactionen der unsublimirten Säure zeigen. Die Säure ist geruchlos und hat einen stark sauren Geschmack, zum Verwechseln ähnlich mit dem eigenthümlich sauren Geschmack der Bernsteinsäure. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, ebenso in concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung auf. Mit Schwefelsäure und Alkohol erwärmt ätherificirt sich dieselbe leicht und bildet einen Aether von eigenthümlich aromatischem Geruch. Die wässerige Lösung treibt unter Aufbrausen Kohlensäure aus und gibt mit Ammoniak, Kali und Natron, wenn schnell abgedampft wird, gummiähnliche Salze, deren Lösungen aber im concentrirten Zustande über Schwefelsäure der Verdampfung überlassen, zu krystallinischen Massen eintrocknen. Das Ammoniaksalz wird beim Abdampfen sauer. Die Salze der Alkalien sind in Weingeist löslich, sie geben mit Kalk- und Barytsalzen keine Niederschläge, mit Eisenchlorid einen flockigen bräunlichrothen Niederschlag, in ziemlich vielem kochenden Wasser löslich. Mit Kupfersalzen entsteht eine hellgrüne Fällung. Mit essigsaurem Bleioxyd entsteht kein Niederschlag, erst nach einigen Stunden setzt das Gemisch der nicht zu verdünnten Lösungen ein weifses körniges Bleisalz ab, vorzüglich an den Wänden des Glases; einmal abgeschieden löst dasselbe sich sehr schwierig in Wasser. Setzt man der gemischten Lösung sogleich Alkohol zu, so erfolgt sogleich ein weifser Niederschlag, beim Erhitzen zu ölartigen Tröpfchen schmelzend und schwerlöslich in heifsem Wasser. Mit basisch essigsaurem Blei gibt das Ammoniaksalz der Säure sogleich einen dicken, weifsen, käsigen Niederschlag, leicht-

löslich in Säuren und in einem Ueberschufs des Fällungsmittels. Salpetersaures Silber wird vom Ammoniaksalz ebenfalls in weifsen, der frisch gefällten Thonerde sehr ähnlichen Flocken präcipitirt.

Alle angeführten Eigenschaften stimmen so vollkommen mit den Eigenschaften der Brenzweinsäure überein, wie sie von Pelouze angegeben worden sind, dafs ich, in Rücksicht auf ihre gleiche Zusammensetzung, durchaus kein Bedenken trage, die durch Oxydation der Fettsäure erhaltene Säure mit der Brenzweinsäure für vollkommen identisch zu erklären. Von den Angaben Weniselos weichen die meinigen nur in Betreff des Ammoniaksalzes, welches ersteres krystallisirt und in Betreff des Bleisalzes ab, welches sich nach demselben nach einiger Zeit in kleinen Nadeln absetzen soll, während Pelouze, so wie ich, unter denselben Verhältnissen nur körnige Niederschläge erhielten.

Zur Atomgewichtsbestimmung wählte ich das Silbersalz, welches durch Fällen des salpetersauren Silberoxyds mit dem Ammoniaksalz der Säure dargestellt wurde, es gelang mir übrigens nicht, dasselbe von constanter Zusammensetzung zu erhalten, was sich aber daraus erklären läfst, dafs das Ammoniaksalz beim Abdampfen Ammoniak verliert; ich bekam bei zwei verschiedenen Darstellungen 2—3 pC. Silberoxyd zu wenig, während die damit verbundene Säure, nach Abzug des Silberoxyds für sich berechnet, ziemlich genau der Formel der wasserfreien Säure entsprach.

Das Silbersalz ist sehr empfindlich gegen das Licht, trocknet langsam und bildet dann durchscheinende harte Stücke, sehr ähnlich dem getrockneten Thonerdehydrat; zerrieben geben dieselben ein bräunlichweifses Pulver.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. Bereitung. 1) 0,3358 Grm. Substanz gaben 0,2005 Ag = 0,2153 AgO.

2) 0,4038 Grm. Subst. gaben 0,2415 Ag = 0,2585 AgO.

3) 0,6715 Grm. Subst. gaben, mit chroms. Bleioxyd verbrannt, 0,465 Kohlensäure und 0,1245 Wasser.

II. Bereitung. 1) 0,3355 Grm. Subst. gaben 0,2027 Ag = 0,21777 AgO.

2) 1,0034 Grm. Subst. gaben bei der Verbrennung 0,675 Kohlensäure und 0,178 Wasser.

In 100 berechnet gleich :

	I. Bereitung			II. Bereitung	
	I.	II.	III.	I.	II.
Ag O	64,11	64,01	„	64,88	„
C	„	„	18,88	„	18,34
H	„	„	2,06	„	1,97
O	„	„	„	„	„

Dem brenzweinsauren Silberoxyd würden entsprechen :

1 AgO	1450	67,05
5 C	375	17,35
3 H	37,5	1,73
3 O	300,0	13,87
$AgO, C_5 H_3 O_3$	2162,5	100.

Bringt man bei der oben angeführten Analyse den Mittelwerth des gefundenen Silberoxydgehalts in Abzug und berechnet die damit verbundenen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffelemente auf 100, so erhält man genau die procentischen Zahlen der *Pyroweinsäure*, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_5	375	52,63	52,53	52,22
H_3	37,5	5,26	5,73	5,60
O_3	300	42,11	41,74	42,18
$C_5 H_3 O_3$	712,5	100	100	100.

Es wurde ferner noch der Bleiniederschlag analysirt, welcher durch Bleiessig in dem Ammoniaksalz der Säure hervorgebracht wird. Wie erwähnt, entsteht ein dicker, käsiger

Niederschlag, welcher nach einigen Stunden auf dem Boden des Glases zu einer schwach gelblichen, harten und zerreiblichen Kruste zusammenbackt. Derselbe wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

1) 0,321 Grm. Substanz gaben 0,3195 PbO SO_3.

2) 0,4655 „ „ „ 0,460 „ „

3) 0,3588 „ „ von verschiedener Bereitung gaben 0,3555 PbO SO_3.

Diesem Bleigehalte entspricht genau die Formel:

$C_{10}\ H_7\ O_7 + 3\ PbO = 2\ (PbO,\ C_5\ H_3\ O_3) + PbO\ HO$,

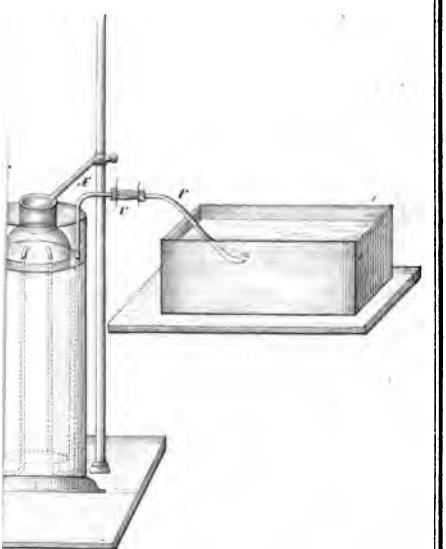
wie sich aus der Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Werthe ergibt:

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
3 PbO	3883,92	73,12	73,21	72,70	73,0
$C_{10}\ H_7\ O_7$	1537,5	28,88	„	„	„

Eine weitere Vergleichung dieser Säure mit der Brenzweinsäure wird erst dann möglich, wenn letztere einer gründlicheren Untersuchung unterworfen worden ist; obgleich schon in Folge der obigen Angaben kaum mehr an der Identität beider Säuren gezweifelt werden kann *).

*) Der Hr. Verfasser, welcher sich seit länger als einem Jahr in Amerika aufhält, konnte zur Zeit der Abfassung dieser Mittheilung von der Untersuchung der Brenzweinsäure von Hrn. Arppe (diese Annal. LXVI, 73) keine Kenntnifs haben. d. R.

Ausgegeben den 26. Mai 1849.



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXX. Bandes zweites Heft.

Beiträge zur Kenntnifs der flüchtigen organischen Basen;

von *A. W. Hofmann.*

(Gelesen vor der Chemical Society of London am 18. Dec. 1848).

IV. Anilide.

Die folgenden Zeilen enthalten die genauere Beschreibung einiger Anilinverbindungen, deren Existenz ich bereits vor mehreren Jahren bei verschiedenen Gelegenheiten kurz angedeutet habe *). Verschiedene Untersuchungen verwandten Inhalts hatten mich verhindert, das Studium dieser Körper zu vollenden, und es war erst im verflossenen Sommer, dafs eine neue Reaction, welche eine der früher aufgefundenen Verbindungen unter eigenthümlichen Verhältnissen darbot, mein Interesse diesem Gegenstande wieder zulenkte.

In meiner Abhandlung über das Melanilin **) ist angeführt worden, dafs sich das Resultat der Einwirkung des Chlorcyans auf Anilin verschieden gestaltet, je nachdem diese Körper trocken oder im Beiseyn von Wasser mit einander in Berührung kommen. Wasserfreies Anilin verwandelt sich durch Behandlung

*) Diese Annalen Bd. LIII, S. 57.

**) Ebendaselbst Bd. LXVII, S. 131.

mit durch Chlorcalcium entwässertem Chlorcyan vollständig in chlorwasserstoffsaures Melanilin :

$$\underbrace{2\,C_{12}\,H_7\,N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{C_2\,N\,Cl}_{\text{Chlorcyan.}} = \underbrace{C_{26}\,H_{13}\,N_3,\,H\,Cl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Melanilin.}}$$

Die mittelst Kali gefällte Lösung dieses Salzes giebt beim Abdampfen nur noch Spuren organischer Materie.

Einwirkung des Chlorcyans auf Anilin in Gegenwart von Wasser.

Hat die Einwirkung des Chlorcyans im Beiseyn von Wasser stattgefunden; war entweder das Anilin nicht sorgfältig entwässert worden, oder hatte man das Chlorcyan direct, wie man es durch Zersetzung des Cyanquecksilbers durch feuchtes Chlor erhält, angewendet, so beobachtet man neben dem Melanilin die Bildung eines zweiten Körpers. Die Flüssigkeit, aus welcher das Melanilin durch ein Alkali ausgeschieden worden ist, setzt beim Abdampfen schwach röthlich gefärbte, nadelförmige Krystalle einer indifferenten Substanz ab, deren Menge im directen Verhältnifs zu dem vorhandenen Wassergehalte steht. Hat man das Anilin mit der wässerigen Chlorcyanlösung behandelt, welche man durch Einleiten von Chlorgas in Blausäure erhält, so bilden sich neben chlorwasserstoffsaurem Anilin fast nur die nadelförmigen Krystalle, während sich auf Zusatz von Kali nur geringe Mengen von Melanilin abscheiden. Die nadelförmigen Krystalle sind, wie sich aus der unten folgenden Analyse ergiebt, anomales cyansaures Anilin, oder Anilinharnstoff, wie ich diesen Körper früher wohl genannt habe.

Anilinharnstoff.

Carbamid-Carbanilid.

Die gedachten Krystalle lassen sich ohne Schwierigkeit reinigen. Behandlung mit Thierkohle und eine oder zwei Kry-

stallisationen aus siedendem Wasser reichen hin, sie völlig farblos zu erhalten.

Dieselbe Verbindung bildet sich — und diefs wurde bereits früher angeführt — beim Vermischen einer Lösung von schwefelsaurem oder chlorwasserstoffsaurem Anilin mit cyansaurem Kali. Nach einigen Stunden erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, einem Gemenge der neuen Verbindung und beigemischten Kalisalzes, welches sich leicht durch Krystallisation scheiden läfst, da die erstere nur schwierig in kaltem Wasser löslich ist, während sie sich leicht in siedendem Wasser auflöst.

Eine dritte Methode endlich, welche gleichfalls diesen Körper liefert, besteht darin, dafs man den Dampf von Cyansäurehydrat (wie man ihn in der Destillation der Cyanursäure erhält) in wasserfreies Anilin einleitet. Diese Methode erfordert indessen besondere Sorgfalt; die Flüssigkeit mufs möglichst kalt gehalten werden, da die Wärme, welche beim Zusammentreffen beider Körper entwickelt wird, häufig hinreicht, die neugebildete Verbindung in ein secundäres Product zu verwandeln, welches sich durch seine Unlöslichkeit in Wasser von dem vorhergehenden Körper unterscheidet. Läfst man indessen die Cyansäure nur langsam in das kaltgehaltene Anilin eintreten, so verwandelt es sich allmählig in eine feste Masse, welche beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser reinen Anilinharnstoff absetzt. In den meisten Fällen bleibt jedoch eine kleine Menge der unlöslichen Substanz auf dem Filter zurück.

Die Identität dieser Körper ergab sich aus folgenden Analysen. Für Analyse I, II und IV war die Substanz durch Einwirkung von feuchtem Chlorcyan auf Anilin dargestellt worden. Analyse III wurde mit einem Producte angestellt, das durch Behandlung von Anilin mit Cyansäuregas erhalten worden war.

I. 0,3667 Grm. Substanz gaben 0,8247 Grm. Kohlensäure und 0,1995 Grm. Wasser.

I. 0,2905 Grm. Substanz gaben 0,6590 Grm. Kohlensäure und 0,1610 Grm. Wasser.

III. 0,2878 Grm. Substanz gaben 0,6456 Grm. Kohlensäure und 0,1595 Grm. Wasser.

IV. 0,2947 Grm. Substanz gaben 0,4262 Grm. Platin.

Die hieraus abgeleitete procentische Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	61,33	61,86	61,17	„
Wasserstoff	6,04	6,15	6,15	„
Stickstoff	„	„	„	20,51

führte zu der Formel :

$$C_{14}\ H_8\ N_2\ O_2,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

		Theorie		Mittel der Versuche
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	61,76	61,45
8 „	Wasserstoff	8	5,88	6,11
2 „	Stickstoff	28	20,58	20,51
2 „	Sauerstoff	16	11,78	„
1 „	Anilinharnstoff	136	100,00.	

Die Bildung des Anilinharnstoffs in den beschriebenen Reactionen ist leicht verständlich; während er sich in den beiden letzten Fällen entweder durch directes Zusammentreffen der Bestandtheile :

$$\underbrace{C_{12}\ H_7\ N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{H\ C_2\ N\ O_2}_{\text{Cyansäure}} = \underbrace{C_{14}\ H_8\ N_2\ O_2}_{\text{Anilinharnstoff,}}$$

oder durch doppelte Zersetzung erzeugt, haben wir in dem ersten Fall eine Umsetzung des Chlorcyans mit den Elementen des Wassers in Chlorwasserstoffsäure und Cyansäure, welche sich beide mit Anilin vereinigen.

$$\underbrace{2\ C_{12}\ H_7\ N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{C_2\ N\ Cl}_{\text{Chlorcyan.}} + 2\ HO = \underbrace{C_{12}\ H_7\ N,\ H\ Cl}_{\text{Chlorwasserstoffs. Anilin.}} + \underbrace{C_{14}\ H_8\ N_2\ O_2}_{\text{Anilinharnstoff.}}$$

Der Austausch von Chlor gegen Sauerstoff in diesem Fall ist sehr bemerkenswerth; er erfolgt nicht in Gegenwart von Ammoniak; ich konnte wenigstens durch Einleiten von Chlorcyan in wässeriges Ammoniak keine Harnstoffkrystalle erhalten.

Kaltes Wasser löst die Anilinverbindung nur spärlich; in siedendem wird sie reichlich gelöst; überschüssige Krystalle schmelzen in der gesättigten Lösung zu einer öligen Flüssigkeit, welche zu Boden sinkt. Sie löst sich ebenfalls mit Leichtigkeit in Alkohol und Aether. Anilinharnstoff kann mit verdünnten Säuren und Alkalien ohne Zersetzung zum Sieden erhitzt werden; ich habe diesen Versuch mehrfach wiederholt, weil eine Aussicht vorhanden zu seyn schien, in dieser Reaction unter Ausscheidung von Ammoniak Anthranilsäure zu erhalten,

$$\underbrace{C_{14}\,H_8\,N_2\,O_2}_{\text{Anilinharnstoff.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}\,H_7\,NO_4}_{\text{Anthranilsäure.}} + NH_3\ (?)$$

Ich bin nicht im Stande gewesen, diese Umbildung zu bewirken; sobald man die Zersetzungsmittel hinreichend concentrirt anwendet, erfolgt eine anderweitige Zerlegung.

Siedende Kalilauge oder leichter, Schmelzen mit Kalihydrat, entwickelt Ammoniak und Anilin, während kohlensaures Kali in der Retorte zurückbleibt.

$$\underbrace{C_{14}\,H_8\,N_2\,O_2}_{\text{Anilinharnstoff.}} + 2\,(HO, KO) = NH_3 + \underbrace{C_{12}\,H_7\,N}_{\text{Anilin.}} + 2\,(KO, CO_2)$$

Concentrirte Schwefelsäure löst den Anilinharnstoff in der Kälte, wie es scheint, ohne Zersetzung; allein schon beim gelinden Erwärmen erfolgt eine rasche Kohlensäureentwicklung; im Rückstand findet sich schwefelsaures Ammoniak und eine gepaarte Schwefelsäure, welche bereits von Herrn Gerhardt *) bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf verschiedene Anilide beobachtet worden ist. Durch Wasserzusatz

*) Journ. de Pharm. 3 sér. T. X, p. 1.

gesteht der schwach gebräunte Rückstand zu einer röthlichen Krystallmasse, welche durch Behandlung mit Thierkohle und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser farblos erhalten wird. Beim langsamen Erkalten setzt die Lösung schöne rhombische Krystalle ab von beträchtlicher Gröfse und ausgezeichnetem Glanze.

$$\underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Anilinharnstoff.}} + 3HSO_4 = 2CO_2 + NH_4SO_4 + \underbrace{C_{12}H_7N,S_2O_6}_{\text{Sulphanilsäure.}}$$

Obgleich die Reaction sowohl, als auch die Eigenschaften der Sulphanilsäure hinlänglich characteristisch sind, so wurde doch, einen jeden Zweifel zu verbannen, eine Schwefelbestimmung vorgenommen.

0,4268 Grm. Säure, mit einer Mischung von kohlensaurem Natron und Salpeter verbrannt, gaben 0,5835 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 18,75 pC. Schwefel.

Die Formel :

$$C_{12}\ H_7\ N,\ S_2\ O_6$$

erheischt die folgenden Werthe :

			Theorie		Versuch
12	Aeq.	Kohlenstoff	72	41,62	»
7	»	Wasserstoff	7	4,04	»
1	»	Stickstoff	14	8,09	»
2	»	Schwefel	32	18,49	18,75 *)
6	»	Sauerstoff	48	27,76	»
1	»	Sulphanilsäure	173	100,00.	

Die Methode, welche mir den Anilinharnstoff ursprünglich lieferte, nämlich die Einwirkung des Cyansäuregases auf Anilin, liefs diesen Körper natürlich als eine dem Harnstoff correspondirende Anilinverbindung erscheinen, als einen Harnstoff, verbunden mit den Elementen $C_{12}H_4$, welche sich dem Ammoniak in seinem Uebergang in Anilin zugesellt haben :

*) Der unbedeutende Ueberschufs rührt von einer kleinen Menge schwefelsauren Salzes im kohlensauren Natron her.

Harnstoff . . . . . NH_3, HC_2NO_2,

Anilinharnstoff $(C_{12}H_4)NH_3, HC_2NO_2$,

und daher der Name, mit welchem ich diesen Körper bezeichnet habe.

Diese Anschauungsweise wrid aber nicht durch das Verhalten der Anilinverbindung unterstützt, in welcher alle basischen Eigenschaften fehlen. Ich habe vergeblich versucht, sie mit Säuren zu vereinigen, um Verbindungen zu erhalten, welche dem salpetersauren und oxalsauren Harnstoff entsprächen. Die Anwesenheit dieser Säure vermehrte kaum die Löslichkeit des Anilinkörpers; die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle halten keine Säure zurück. Versuche, ein Platindoppelsalz zu bilden, waren gleichfalls fruchtlos.

Die Formel der Anilinverbindung gestattet indessen noch eine andere Auslegung, welche durch den Versuch eine überraschende Unterstützung findet.

Die folgende Gleichung :

$$C_{14}H_8N_2O_2 = NH_2, CO + C_{12}H_6N, CO$$

zeigt, dafs sich dieser Körper ebenfalls als eine Verbindung von einfachem und gepaartem Carbamid betrachten läfst. Die Existenz einer solchen Doppelverbindung ist keineswegs vereinzelt; in einer demnächst mitzutheilenden Arbeit über die Metamorphosen des Cyananilins bin ich mit einem Körper bekannt gegeworden von durchaus ähnlicher Construction, nämlich mit einer Verbindung von einfachem und gepaartem Oxamid.

Carbamid-Carbanilid NH_2, CO; $C_{12}H_6N, CO$

Oxamid-Oxanilid NH_2, C_2O_2; $C_{12}H_6N, C_2O_2$.

Ich war begierig, diese Betrachtungsweise durch den Versuch zu prüfen und bin glücklich genug gewesen, auf eine Reaction zu stofsen, welche nur wenig Zweifel über die wahre Structur des Anilinharnstoffs, oder des Carbamid-Carbanilids, wie diese Verbindung richtiger heifst, gestattet. Ich habe nämlich gefunden, dafs sich dieser Körper durch die Einwirkung

der Wärme in der That in seine näheren Bestandtheile spaltet, von denen der eine, das Carbanilid, das Hauptproduct der Reaction ausmacht, während der andere, das Carbamid, unfähig bei der Zersetzungstemperatur zu bestehen, weitere Veränderungen erleidet und sich nur aus seinen Umsetzungsproducten erkennen läfst.

Wird das Amidanilid der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, so schmilzt es ohne Zersetzung; allein beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erfolgt eine stürmische Entwicklung von Ammoniak, während die Flüssigkeit in der Retorte zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche bei weiterer Steigerung der Temperatur von Neuem flüssig wird und endlich überdestillirt. Unterbricht man den Procefs, sobald die Ammoniakentwicklung nachläfst und die erstarrte Masse anfängt sich wieder zu verflüssigen, so besteht der Retortenrückstand aus *Carbanilid* und *Cyanursäure*. Um beide Substanzen zu trennen, kocht man den Rückstand mit einer reichlichen Menge Wasser aus, welches alle Cyanursäure und nur Spuren von Carbanilid auflöst, die wässerige Lösung zur Trockne verdampft und mit Alkohol ausgezogen, hinterläfst vollkommen reine Cyanursäure. Die Eigenschaften dieser Säure sind so charakteristisch, dafs ich unterlassen habe, das auf die angegebene Weise erhaltene Product zu verbrennen; seine physikalischen Eigenschaften, sein Verhalten gegen Lösungsmittel und endlich die Entwicklung des unverkennbaren Cyansäuredampfes beim Erhitzen konnten keinen Zweifel in dieser Beziehung übrig lassen.

Das Auftreten des Carbanilids, des Ammoniaks und der Cyanursäure in dieser Reaction ist ohne Schwierigkeit einzusehen, wenn man sich erinnert, dafs das Carbamid ein Submultiplum des Harnstoffs ist, welcher, wie allbekannt, bei der trockenen Destillation in Ammoniak und Cyanursäure übergeht.

Zwei Aequivalente unserer Verbindung enthalten die Ele-

mente von zwei Aequivalenten Carbanilid und einem Aequivalent Harnstoff:

$$\underbrace{2\,C_{14}\,H_8\,N_2\,O_2}_{\text{Carbamid-Carbanilid}} = \underbrace{2\,C_{13}\,H_6\,NO}_{\text{Carbanilid,}} + C_2\,H_4\,N_2\,O_2$$

und die folgende Gleichung veranschaulicht das Endresultat der Einwirkung der Wärme auf das Carbamid-Carbanilid.

$$\underbrace{6\,C_{14}\,H_8\,N_2\,O_2}_{\text{Carbamid-Carbanilid.}} = 3\,NH_3 + \underbrace{6\,C_{13}\,H_6\,NO}_{\text{Carbanilid.}} + \underbrace{H_3\,C_6\,N_3\,O_6}_{\text{Cyanursäure.}}$$

Die auf den vorstehenden Seiten beschriebene Substanz verdient einige Beachtung als das erste gepaarte Amid, mit welchem wir bekannt wurden und als das erste Glied einer Klasse von Verbindungen, welche durch die Untersuchungen der Herren Gerhardt und Laurent in hohem Grade bereichert worden ist.

Carbamid-Nitrocarbanilid.

Ehe ich zur Beschreibung des Carbanilids selbst übergehe, mögen einige Worte über eine Verbindung gesagt werden, die mit der vorhergehenden im engsten Zusammenhange steht und deren Existenz ich bereits in meiner Abhandlung über das Melanilin *) angedeutet habe. Beim Studium der Einwirkung des Chlorcyans auf Nitranilin beobachtete ich, dafs neben dem basischen Dinitromelanilin noch ein zweiter, indifferenter Körper gebildet wird, der sich aus der Lösung des rohen Products der Reaction in siedendem Wasser beim Erkalten in langen gelben Nadeln ausscheidet.

Die Analyse zeigte, wie zu erwarten war, dafs die fragliche Substanz die nitrirte Gattung der vorigen Verbindung ist:

0,2706 Grm. Substanz gaben 0,4575 Grm. Kohlensäure = 46,10 pC. Kohlenstoff und 0,1015 Grm. Wasser = 4,16 pC. Wasserstoff.

---

*) Diese Annalen Bd. LXVII, S. 156.

Die Formel :

$$C_{14}H_7N_3O_6 = C_{14}\left|\begin{matrix}H_7\\NO_4\end{matrix}\right\}N_2O_2 = NH_2, CO; C_{12}\left|\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}N, CO$$

verlangt die folgenden Werthe :

			Theorie		Versuch
14	Aeq.	Kohlenstoff	84	46,40	46,10
7	„	Wasserstoff	7	3,86	4,16
3	„	Stickstoff	42	23,22	„
6	„	Sauerstoff	48	26,52	„
1	„	Carbamid-Nitrocarbanilid	181	100,00.	

Folgende Gleichung veranschaulicht die Bildung dieser Substanz :

$$\underbrace{2\,(C_{12}\left|\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}N)}_{\text{Nitranilin.}} + C_2NCl + 2HO = \underbrace{C_{12}\left|\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}N, HCl}_{\text{Chlorwasserstoffs. Nitranilin.}} + \underbrace{C_{14}\left|\begin{matrix}H_7\\NO_4\end{matrix}\right\}N_2O_2}_{\text{Carbamid-Nitrocarbanilid.}}$$

Eine analoge Verbindung :

$$NH_2, CO; C_{12}\left|\begin{matrix}H_5\\J\end{matrix}\right\}N, CO$$

erzeugt sich neben Dijodomelanilin bei der Einwirkung des Chlorcyans auf Jodanilin. Ich habe sie nicht analysirt.

Carbanilid.

Dieser Körper löst sich nur wenig in Wasser; reichlich dagegen in Alkohol und Aether. Aus der siedenden alkoholischen Lösung scheiden sich beim Abkühlen schöne seideglänzende Nadeln aus, die häufig eine röthliche Tinte haben, welche sich jedoch durch Behandlung mit Thierkohle verliert. Das Carbanilid ist geruchlos, entwickelt aber beim Erwärmen einen erstickenden, dem der Benzoësäure ähnlichen Geruch. Es schmilzt bei 205 C° und destillirt ohne Veränderung.

Ich erwähnte oben, als ich von der Bildung des Anilinharnstoffs durch Einleitung von Cyansäuredämpfen in Anilin sprach, dafs man eine zu starke Erhitzung der Flüssigkeit sorgfältig vermeiden müsse, um die Bildung eines secundären Productes zu verhindern. Es bedarf kaum der Bemerkung, dafs dieses secundäre Product nichts anderes als Carbanilid ist, welches sich mit Leichtigkeit von der begleitenden Verbindung trennen läfst.

Nachdem die wahre Natur des Carbanilids erkannt war, ergaben sich andere Darstellungsweisen von selbst. Das einfachste Verfahren schien die Rückkehr zu den Verhältnissen zu seyn, unter welchen das Carbamid zuerst von Regnault beobachtet wurde. Ammoniak, unter der Einwirkung von Phosgengas *), verwandelt sich, wie dieser Chemiker gezeigt hat, in ein festes Gemenge von Chlorammonium und Carbamid.

$$CO\,Cl + 2\,NH_3 = NH_4\,Cl + NH_2, CO.$$

Die Bestandtheile dieses Gemenges, welche sich gegen Lösungsmittel nahezu gleich verhalten, lassen sich nicht völlig von einander trennen und es waren vorzugsweise die Reactionen dieser Mischung, aus denen Regnault ihre wahre Natur erschlofs.

*) Der Name *Phosgen* wurde dem Chlorkohlenoxyd ursprünglich von Dr. J. Davy gegeben in Folge der merkwürdigen Weise, in welcher das Sonnenlicht die Bildung dieser Verbindung begünstigt. Die Mitwirkung des Sonnenlichtes ist indessen nicht absolut nothwendig. Dumas, als er die Einwirkung dieser Verbindung auf den Alkohol studirte, fand, dafs sie sich ebenfalls im reflectirten Lichte, obwohl viel langsamer, bildete. Ich habe neuerdings beobachtet, dafs man rasch Phosgengas erhält, wenn man Kohlenoxyd durch siedendes Antimonpentachlorid leitet, welches hierdurch zu Perchlorid reducirt wird, obgleich es nur schwierig gelingt, auf diesem Wege alles Kohlenoxyd in die Chlorverbindung zu verwandeln. Diese Reaction bietet selbst eine einfache Methode dar, die Gegenwart von Kohlenoxyd in einem Gasgemenge qualitativ nachzuweisen, denn der Geruch des Phosgens ist so eigenthümlich, dafs er von denen, welche ihn einmal gerochen haben, stets wieder erkannt werden wird.

Die Einwirkung des Phosgens auf Anilin ist dem Verhalten dieses Gases gegen Ammoniak vollkommen analog und bietet, da sich die Producte der Reaction leicht trennen lassen, eine schlagende Bestätigung von Regnault's ursprünglicher Erklärung. Das Anilin erstarrt sogleich beim Zusammentreffen mit Phosgengas, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, zu einem krystallinischen Gemenge von chlorwasserstoffsaurem Anilin und Carbanilid.

$$2\,C_{12}\,H_7\,N + CO\,Cl = C_{12}\,H_7\,N,\,H\,Cl + C_{12}\,H_6\,N,\,CO.$$

Es reicht hin, das rohe Product der Einwirkung mit siedendem Wasser zu behandeln, wobei sich das chlorwasserstoffsaure Salz auflöst, während Carbanilid zurückbleibt, welches sich durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhalten läfst. Diefs ist die einfachste Weise, Carbanilid darzustellen *).

Die Präparate, welche zu den folgenden Analysen dienten, waren theilweise nach diesem Verfahren (I und II), theilweise durch die Einwirkung der Cyansäure auf Anilin (III und IV) dargestellt worden. Verbrennung IV bezieht sich auf ein Product der trocknen Destillation des Carbamid-Carbanilids.

I. 0,4270 Grm. Carbanilid gaben 1,1400 Grm. Kohlensäure und 0,2200 Grm. Wasser.

II. 0,3325 Grm. Carbanilid gaben 0,9020 Grm. Kohlensäure und 0,1771 Grm. Wasser.

III. 0,3019 Grm. Carbanilid gaben 0,8182 Grm. Kohlensäure und 0,1610 Grm. Wasser.

IV. 0,2534 Grm. Carbanilid gaben 0,6812 Grm. Kohlensäure und 0,1328 Grm. Wasser.

---

*) Bei der Darstellung des Carbanilids mufs man Sorge tragen, dafs das Phosgen kein freies Chlor enthalte, welches die Bildung chlorhaltiger Producte veranlafst, wodurch das Carbanilid eine violette Färbung erhält, die sich nur schwierig entfernen läfst.

V. 0,4160 Grm. Carbanilid gaben 0,3835 Grm. Platin.

Procente :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	72,81	73,90	73,91	73,31	„
Wasserstoff	5,72	5,90	5,92	5,82	„
Stickstoff	„	„	„	„	13,07.

Die Formel :

$$C_{13}\ H_6\ N\ O = C_{12}\ H_6\ N,\ CO$$

verlangt folgende Werthe :

		Theorie		Mittel der Versuche
13 Aeq.	Kohlenstoff	78	73,58	73,48
6 „	Wasserstoff	6	5,66	5,84
1 „	Stickstoff	14	13,01	13,07
1 „	Sauerstoff	8	7,75	„
1 „	Carbanilid	106	100,00.	

Das Verhalten des Carbanilids mit concentrirten Säuren und Alkalien stimmt ebenfalls völlig mit der obigen Formel überein.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt diesen Körper unter Entwicklung reiner Kohlensäure in Sulphanilsäure :

$$\underbrace{C_{12}\ H_6\ N,\ CO}_{\text{Carbanilid.}} + 2\ H\ SO_4 = \underbrace{C_{12}\ H_7\ N\ S_2\ O_6}_{\text{Sulphanilsäure.}} + CO_2$$

Sieden mit concentrirter Kalilösung, oder besser, Schmelzen mit Kalihydrat, veranlafst die Rückbildung von Anilin, während kohlensaures Kali in der Retorte zurückbleibt :

$$\underbrace{C_{12}\ H_6\ N,\ CO}_{\text{Carbanilid.}} + HO,\ KO = \underbrace{C_{12}\ H_7\ N}_{\text{Anilin.}} + KO,\ CO_2$$

Dieselbe Zersetzung, obwohl weniger vollkommen, erfolgt auch, wenn feuchtes Carbanilid rasch erhitzt wird, und diefs erklärt das stete Auftreten von Kohlensäure und Anilin unter den Destillationsproducten des Anilinharnstoffs, wenn diese Substanz nicht sorgfältig vor der Destillation getrocknet worden ist.

Die eigenthümliche Umbildung, welche das Carbamid-Carbanilid unter dem Einflusse der Wärme erleidet, veranlafste mich, die Erscheinungen zu studiren, die sich bei der trocknen Destillation der entsprechenden Schwefelverbindung, des schwefelcyanwasserstoffsauren Anilins darbieten.

Diese Verbindung kann leicht durch Sättigung von Schwefelcyanwasserstoffsäure mit Anilin erhalten werden. Die Säure, welche zu meinen Versuchen diente, war durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffsäure auf Schwefelcyanblei dargestellt worden. Die Lösung der Anilinverbindung scheidet beim Abdampfen rothe Oeltropfen ab, welche nur allmählig krystallinisch erstarren. Wiederholte Darstellungen lieferten niemals ein vollkommen farbloses Salz.

Einwirkung der Wärme auf das schwefelcyanwasserstoffsaure Anilin.

Das trockne Salz schmolz bei gelindem Erwärmen; durch Erhöhung der Temperatur gerieth es bald in eine Art von Kochen, indem eine stürmische Entwicklung von Schwefelwasserstoffsäure und Schwefelammonium eintrat, bei fortgesetztem Erhitzen endlich destillirte eine farblose ölige Flüssigkeit, welche in dem Wasser der Vorlage zu einer halbfesten Krystallmasse erstarrte. In der Retorte blieb ein schwachgefärbter, harzartiger Rückstand. Um eine Scheidung zu bewerkstelligen, wurde das ganze Destillat von Neuem destillirt. Die Flüssigkeit, welche jetzt überging, trennte sich in zwei Schichten, von welchen sich die untere als reiner Schwefelkohlenstoff, die obere als eine Lösung von Schwefelammonium erwies. Die krystallinische Verbindung blieb hierbei in der Retorte zurück. Die Destillationsproducte des schwefelcyanwasserstoffsauren Anilins sind demnach *ein amorpher Körper* als Rückstand, *Ammoniak*, *Schwefelwasserstoffsäure*, *Schwefelkohlenstoff* und eine *krystallinische Substanz*, welche, wie die folgenden Analysen sogleich zeigen

werden, eine dem Carbanilid entsprechende Verbindung ist, in welcher der Sauerstoff der letzteren durch eine äquivalente Menge Schwefel vertreten ist, eine Verbindung, welche durch die Formel:

$$C_{12}\ H_6\ N,\ C\ S$$

dargestellt wird und für welche ich den Namen *Sulphocarbanilid* vorgeschlagen habe.

Die Umbildung des schwefelcyanwasserstoffsauren Anilins unter dem Einflusse der Wärme ist derjenigen des Carbamid-Carbanilids analog. Zwei Aequivalent schwefelcyanwasserstoffsauren Anilins spalten sich in zwei Aequivalente Sulfocarbanilid ein Aequivalent Schwefelcyanammonium:

$$\underbrace{2\,(C_{12}\,H_7\,N,\,H\,C_2\,N\,S_2)}_{\text{Schwefelcyanwasserstoffsaures Anilin.}} = \underbrace{2\,(C_{12}\,H_6\,N,\,C\,S)}_{\text{Sulphocarbanilid.}} + \underbrace{N\,H_4\,C_2\,N\,S_2}_{\text{Schwefelcyanammonium.}}$$

Wir dürfen in einer derartigen Zerlegung begreiflich eine wirkliche Abscheidung von Schwefelcyanammonium nicht erwarten, da sie bei einer Temperatur vor sich geht, bei welcher diese Verbindung, gerade so wie der Harnstoff, nicht existirt. Allein es ist nicht schwer, dieselbe in ihren Zersetzungsproducten wieder aufzufinden. Aus Liebig's Versuchen wissen wir, dafs das Schwefelcyanammonium unter dem Einflusse der Wärme Ammoniak, Schwefelwasserstoffsäure und Schwefelkohlenstoff entwickelt, während ein Rückstand bleibt, den Liebig unter dem Namen Melam beschreibt und welcher sich beim stärkeren Erhitzen weiter in Ammoniak und Mellon spaltet. Nun habe ich bereits erwähnt, dafs sich unter den Destillationsproducten des schwefelcyanwasserstoffsauren Anilins, neben Sulphocarbanilid, in der That reichliche Mengen von Schwefelammonium und Schwefelkohlenstoff vorfinden. Der Retortenrückstand scheint Melam oder Mellon zu seyn, welches jedoch hartnäckig eine Anilinverbindung zurückhält, ein Umstand, welcher zu der Annahme nöthigt, dafs sich neben der oben angeführten Zerle-

gung, die jedenfalls den Hauptumbildungsprocefs umfafst, gleichzeitig noch eine andere Zersetzung vollendet. Der verhältnifsmäfsig kleine Maafsstab, in welchem ich arbeiten konnte und die grofsen Schwierigkeiten, welche die Reinigung der Mellonverbindungen darbietet, verhinderten mich, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen.

Die Darstellung des Sulphocarbanilids aus schwefelcyanwasserstoffsaurem Anilin ist in hohem Grade umständlich, ich versuchte daher, die Verbindung auf anderem Wege zu gewinnen. Die rasche Bildung des Carbanilids mittelst Phosgengases schien die Richtung dieses Weges anzudeuten. Es konnte keinem Zweifel unterliegen, dafs sich das Sulphocarbanilid durch die Einwirkung einer dem Phosgengase entsprechenden Schwefelverbindung auf Anilin mit Leichtigkeit erzeugen werde. Eine derartige Verbindung ist, obwohl sehr unvollständig, bekannt. In seiner vortrefflichen Abhandlung über die Verwandlung des Kohlensulphids in Kohlenchlorid erwähnt Dr. Kolbe *) als erstes Product der Einwirkung des Chlors bei höherer Temperatur auf Schwefelkohlenstoff die Verbindung :

C S Cl

erhalten zu haben. Die Reinigung dieser Substanz scheint indessen mit so grofsen Schwierigkeiten verbunden gewesen zu seyn, dafs eine befriedigende Analyse derselben bis jetzt noch fehlt. Ehe ich daher zu dieser schwierigen und noch immer ungewissen Reaction meine Zuflucht nahm, versuchte ich, ob das Sulphocarbanilid nicht auch durch die directe Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Anilin kann erhalten werden.

Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das Anilin.

Anilin und Schwefelkohlenstoff lassen sich in jedem Verhältnifs mischen. Eine solche Mischung beginnt nach einigen

*) Diese Annalen Bd. XLV, S. 41.

Stunden Schwefelwasserstoff zu entwickeln und erstarrt allmälig in eine schuppige Krystallmasse, welche, aus Alkohol gereinigt, ohne Schwierigkeit für Sulphocarbanilid erkannt wird. Die Reaction wird durch folgende Gleichung veranschaulicht :

$$\underbrace{C_{12}\,H_7\,N}_{\text{Anilin.}} + C\,S_2 = \underbrace{C_{12}\,H_6\,N,\,C\,S}_{\text{Sulphocarbanilid.}} + H\,S$$

Bei gewöhnlicher Temperatur sind Wochen zur Vollendung des Processes erforderlich; unter Mitwirkung der Wärme erfolgt die Umwandlung ziemlich rasch. Man steckt einen Liebig'schen Kühlapparat vertikal in die Flasche, welche die Mischung enthält und erwärmt dieselbe einen oder zwei Tage lang auf einem Sandbade. Die Gegenwart von Alkohol beschleunigt die Umwandlung in hohem Grade. Sobald die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat, wird die Digestion unterbrochen und die gebildeten Krystalle brauchen jetzt nur noch durch Aufsieden von anhängendem Schwefelkohlenstoff befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt zu werden.

Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Anilin bietet eine bemerkenswerthe Analogie mit der Zersetzung, welche sich in einer Mischung der Schwefelverbindung mit Ammoniak vollendet. Die Versuche Zeise's haben gezeigt, dafs sich eine alkoholische Lösung von Schwefelkohlenstoff unter dem Einflusse des Ammoniaks allmählig in Schwefelcyanammonium verwandelt. Diese Verbindung aber, obwohl ihrer chemischen Natur nach von dem Sulphocarbanilid sehr weit verschieden, ist ihm nichtsdestoweniger der Zusammensetzung nach nahe verwandt. Die Formel des Schwefelcyanammoniums ist ein Multiplum von der des Sulphocarbamids.

$$N\,H_4,\,C_2\,N\,S_2 = 2\,(N\,H_2,\,C\,S).$$

Die Bildungsweisen beider Substanzen werden auf diese Art vollkommen parallel, wie folgende Gleichungen zeigen :

$$N\,H_3 + C\,S_2 = \underbrace{N\,H_2,\,C\,S}_{\text{Sulphocarbamid.}} + H\,S$$

$$C_{12}\,H_7\,N + CS_2 = \underbrace{C_{12}\,H_6\,N,\,CS}_{\text{Sulphocarbanilid.}} + HS$$

Die zu den folgenden Analysen verwendeten Präparate waren von verschiedener Darstellung. Die erste Verbrennung wurde mit einem bei der trocknen Destillation des schwefelcyanwasserstoffsauren Anilins erhaltenen Producte angestellt; für die übrigen Analysen wurde die Substanz mittelst Schwefelkohlenstoff erhalten :

I. 0,2477 Grm. Sulphocarbanilid gaben 0,6219 Grm. Kohlensäure und 0,1204 Grm. Wasser.

II. 0,2891 Grm. Sulphocarbanilid gaben 0,7253 Grm. Kohlensäure und 0,1365 Grm. Wasser.

III. 0,3259 Grm. Sulphocarbanilid gaben 0,8120 Grm. Kohlensäure und 0,1542 Grm. Wasser.

IV. 0,4593 Grm. Sulphocarbanilid gaben 54,5 CC. feuchten Stickstoff bei 21° C. oder $0^m,7596$ Bar.

Von den beiden folgenden Schwefelbestimmungen wurde die erste durch allmähliges Verpuffen einer Mischung der Substanz mit Salpeter und kohlensaurem Natron ausgeführt. Um den hierbei durch Verflüchtigung einer kleinen Menge Sulphocarbanilid stattgefundenen Verlust zu vermeiden, wurde die Anilinverbindung bei einem zweiten Versuche in rauchender Salpetersäure gelöst, welche einen nitrirten Körper erzeugt, der nicht länger flüchtig ist. Der Rückstand der zur Trockne verdampften Flüssigkeit wurde auf die gewöhnliche Weise mit Salpeter und kohlensaurem Natron verpufft.

V. 0,3809 Grm. Sulphocarbanilid gaben 0,3825 Grm. schwefelsauren Baryt.

VI. 0,4985 Grm. Sulphocarbanilid gaben 0,5105 Grm. schwefelsauren Baryt.

Procentische Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	68,47	68,42	67,95	„	„	„
Wasserstoff	5,41	5,27	5,26	„	„	„
Stickstoff	„	„	„	12,63	„	„
Schwefel	„	„	„	„	13,67	14,04.

Die Mittel dieser Bestimmungen fallen mit den theoretischen Werthen der Formel :

$$C_{13}\ H_6\ N\ S = C_{12}\ H_6\ N,\ C\ S$$

zusammen, wie folgende Vergleichung zeigt :

		Theorie.		Mittel der Versuche
13 Aeq.	Kohlenstoff	78	68,42	68,28
6 „	Wasserstoff	6	5,24	5,28
1 „	Stickstoff	14	12,29	12,63
1 „	Schwefel	16	14,03	13,85
1 „	Sulphocarbanilid	114	100,00	100,04.

Das Sulphocarbanilid ist nur wenig in Wasser löslich; es löst sich aber leicht in Alkohol und Aether, die siedenden Lösungen setzen beim Erkalten die Verbindung in irisirenden Blättchen von besonderem Glanze ab. Das Sulphocarbanilid ist ausgezeichnet durch seinen bitteren Geschmack, es ist in der That die bitterste Substanz, welche ich jemals unter Händen hatte. Es hat einen eigenthümlichen Geruch, welcher besonders beim Erwärmen bemerklich wird. Das Sulphocarbanilid schmilzt bei 140° und destillirt ohne Zersetzung.

Verdünnte Säuren und Alkalien haben keine Wirkung auf diese Verbindung; im concentrirten Zustande bewirken sie Veränderungen, welche denen des Carbanilids analog sind. Das Sulphocarbanilid löst sich in concentrirter Schwefelsäure; schon beim gelinden Erhitzen erfolgt ein lebhaftes Aufbrausen, indem sich Kohlensäure und schweflige Säure entwickeln (ohne dafs jedoch Kohle blofsgelegt wird). Die Lösung erstarrt auf Zusatz von Wasser zu einer Krystallmasse von Sulphanilsäure.

Die Gleichung :

$$\underbrace{C_{13}\,H_6\,N,\,C\,S}_{\text{Sulphocarbanilid}} + 2\,H\,SO_4 = \underbrace{C_{12}\,H_7\,N\,S_2\,O_6}_{\text{Sulphanilsäure}} + CO_2 + HS$$

veranschaulicht diese Zersetzung; die Schwefelwasserstoffsäure, welche in dieser Gleichung figurirt, zerlegt sich indessen in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure in schweflige Säure und Schwefel. In der That, setzt man der Schwefelsäurelösung eine zur Auflösung der Sulphanilsäure hinreichende Menge Wasser zu, so erhält man eine trübe Lösung, aus welcher sich eine reichliche Menge Schwefel absetzt.

$$HS + H\,SO_4 = 2\,HO + S + SO_2.$$

Beim Schmelzen von Sulphocarbanilid mit Kalihydrat destillirt reines Anilin, indem ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Schwefelkalium in der Retorte zurückbleibt.

$$\underbrace{C_{12}\,H_6\,N,\,C\,S}_{\text{Sulphocarbanilid.}} + 2\,(HO,KO) = \underbrace{C_{12}\,H_7\,N}_{\text{Anilin.}} + K\,S + KO,CO_2 + HO$$

Läfst man statt festen Kalihydrates eine alkoholische Kalilösung einwirken, so nimmt die Reaction eine andere Form an. Es findet nämlich in diesem Fall ein einfacher Austausch des Schwefels gegen Sauerstoff statt, indem Schwefelkalium und Carbanilid entstehen, welches letztere sich beim Erkalten der alkalischen Lösung in langen schönen Nadeln ausscheidet.

$$\underbrace{C_{12}\,H_6\,N,\,C\,S}_{\text{Sulphocarbanilid.}} + KO = KS + \underbrace{C_{12}\,H_6\,N,\,CO}_{\text{Carbanilid.}}$$

Die alkoholische Kalilösung kann mit Vortheil durch Quecksilberoxyd ersetzt werden. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Sulphocarbanilid mit Quecksilberoxyd, so verschwindet alsbald die rothe Farbe, indem sich schwarzes Sulphid bildet, während Carbanilid auskrystallisirt.

Die rasche Einwirkung des Quecksilberoxyds auf die Schwefelverbindung veranlafste mich, ihr Verhalten gegen Chlor-, Brom-, Jod- und Cyanquecksilber zu studiren, um entsprechende Chlor-, Brom-, Jod- und Cyanverbindungen zu erhalten.

Die genannten Salze werden jedoch vom Sulphocarbanilid nicht verändert.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der in vorstehender Abhandlung beschriebenen Verbindungen :

Carbamid - Carbanilid . .	NH_2, CO;	C_{12}	H_6	N, CO
Carbamid - Nitrocarbanilid	NH_2, CO;	C_{12}	$\left.\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}$	N, CO
Carbanilid		C_{12}	H_6	N, CO
Sulphocarbanilid		C_{12}	H_6	N, CS.

Beobachtungen über die Galle verschiedener Thiere; von *Adolph Strecker.*

Die trefflichsten Untersuchungen der ausgezeichnetsten Chemiker können begreiflicher Weise immer nur dem Zustande der Wissenschaft entsprechen, der zur Zeit der Anstellung der Versuche stattfindet und die Ergebnisse derselben müssen für den Ausdruck der Wahrheit gehalten werden, wenn sie die Beobachtungen mit den herrschenden Grundsätzen der Wissenschaft in Uebereinstimmung zu bringen vermögen. Bei dem unausgesetzten Fortschreiten der Wissenschaft tritt nun häufig der Fall ein, dafs andere Ansichten und Theorien, die sich der Wahrheit meistens mehr nähern, an die Stelle der veralteten treten, wodurch das Resultat früherer Untersuchungen einen andern Ausdruck gewinnen mufs, oder wodurch gar neue Versuche über denselben Gegenstand nothwendig werden, welche überdiefs, da wohl meistens neue Hülfsmittel durch vorhergehende Entdeckungen vorbereitet wurden, mit gröfserem Erfolge ausgeführt werden können. Der gröfste Fehler, in den man bei einer solchen neuen Untersuchung verfallen kann und zugleich ein Zeichen, dafs der schaffende Geist fehlt, ist der, aus Hochachtung für die ausgezeichneten Leistungen des frü-

heren Untersuchers, den Ausdruck der Resultate, zu dem er gelangt ist, für die Wahrheit selbst und als unumstöfslich anzunehmen und die neu gefundenen Thatsachen, vielleicht gewaltsam, demselben anzupassen, anstatt gerade umgekehrt die unmittelbaren Ergebnisse der früheren Versuche zu benutzen, den dafür gegebenen Ausdruck aber, als etwas mit der Zeit wechselndes, anzusehen.

Es giebt vielleicht wenige Stoffe, deren Untersuchung zu verschiedeneren Resultaten geführt hat, als die Ochsengalle, und doch war, wenigstens für die meisten Untersuchungen, das Resultat dem gerade stattfindenden Zustande der Chemie entsprechend und die zahlreichen Ansichten sind wohl nur dadurch entstanden, dafs schon seit sehr langer Zeit und fast unausgesetzt bis zur Gegenwart, dieser Gegenstand sich einer Bearbeitung von verschiedenen Seiten zu erfreuen hatte.

Mehrere der Chemiker, welche die Ochsengalle, als die in der gröfsten Menge zur Verfügung stehende Galle, einer ausgedehnten Prüfung unterworfen hatten, haben auch die Galle anderer Thiere, theilweise auch aus anderen Klassen, untersucht und dieselbe mehr oder weniger mit der Ochsengalle übereinstimmend gefunden. So fand Thénard, der die Ochsengalle als aus Gallenharz (Choloïdinsäure) und aus Picromel zusammengesetzt annahm, in der Galle sämmtlicher Säugethiere, die er untersuchte, mit Ausnahme der Schweinegalle, der Galle von Vögeln und Fischen, diese beiden Stoffe wieder; in der Menschengalle und Schweinegalle fehlte dagegen Picromel und es war nur Harz vorhanden.

Gmelin und Tiedemann *) fanden in der Galle von Vögeln, namentlich der Gans, dieselben Stoffe, in der Hundegalle besonders viel Gallensüfs (Picromel) und wenig Harz, in der menschlichen Galle dieselben Stoffe, welches letztere auch von Fromherz und Gugert bestätigt wurde, welche nach der-

*) Die Verdauung nach Versuchen von Gmelin und Tiedemann.

selben Methode, wie Gmelin verfuhren; als Unterschied der Menschengalle von der Ochsengalle gaben diese Chemiker an, dafs in ersterer Galle Taurin fehle.

Berzelius*) hat aufser der Ochsengalle auch die Schlangengalle (Python bivittatus) einer Untersuchung unterworfen, als deren Resultat er angiebt: sie enthalte Bilin, identisch mit dem der Säugethiere, welches aber durch Säuren weit schwieriger metamorphosirt werde, aufserdem noch eine geringe Menge eines krystallisirenden, durch eine Lösung von kohlensaurem Kali fällbaren Stoffes, analog dem Stoffe der Fischgalle. Berzelius sagt S. 306: »Ob die Schlangengalle eine geringe Portion eines analogen Gallenstoffes enthält, wie die Galle der warmblütigen Thiere, der mit Schwefelsäure fällbar und in Taurin und harzartige Säuren metamorphosirbar ist, mufs ich unentschieden lassen.« Zweierlei ist hierbei unverständlich, dafs dieser Gallenstoff mit Bilin identisch und doch schwieriger zersetzbar seyn soll und ferner, dafs Zweifel besteht, ob ein in Taurin und Harz zersetzbarer Stoff vorhanden ist, während Bilin nach Berzelius diese beiden Producte giebt.

Alle bis jetzt mitgetheilten Untersuchungen haben daher zu dem Resultate geführt, dafs die Galle der erwähnten Thiere wesentlich aus denselben Stoffen bestehe. Gmelin und Tiedemann fanden indessen den Hauptbestandtheil der Fischgalle, namentlich der Cyprinusarten, hiervon ganz abweichend; er krystallisirt beim Abdampfen der wässerigen Lösung und wird durch Kali als grünlich weifse, körnige Masse gefällt. Letztere Eigenschaft unterscheidet ihn indessen nicht von den Bestandtheilen der Ochsengalle, welche gleichfalls durch Kali aus der wässerigen Lösung abgeschieden werden. Keiner der in der frischen Ochsengalle enthaltenen Stoffe krystallisirt indessen beim Abdampfen der wässerigen Lösung.

---

*) Lehrbuch IX, 299.

Die neuesten Untersuchungen von Schlieper *) und Bensch **), die sich darauf beschränkten, die Zusammensetzung der Galle durch die Elementaranalyse festzustellen, zeigen deutlich eine Verschiedenheit derselben bei verschiedenen Thierklassen.

Die Zusammensetzung desjenigen Theils der Galle, welcher in Alkohol löslich und in Aether unlöslich ist und welcher den bei weitem gröfsten Theil des trocknen Gallenrückstandes ausmacht, zeigte sich in der That bei verschiedenen Thieren so wechselnd, dafs, wenn man denselben als aus einem einzigen Stoffe bestehend annahm, beinahe jede Thiergattung einen ihr eigenthümlichen Gallenstoff besitzen müfste. Ich erinnere nur daran, dafs die Schlangengalle ***) über 6 pC. Schwefel, die Ochsengalle 3 pC. Schwefel enthielt, dafs der Kohlenstoffgehalt von 55 bis 58 pC. und die Menge der beim Verbrennen zurückbleibenden Asche von 8 bis 13 pC. wechselte. Während demnach diejenigen Chemiker, welche sich nur qualitativ mit der Untersuchung der verschiedenen Gallen beschäftigt hatten, eine grofse Aehnlichkeit derselben fanden, mufste man nach den quantitativen Untersuchungen, im Falle man nur einen einzigen Stoff in jeder Galle annahm, zu dem entgegengesetzten Resultate geführt werden.

Die genauere Bekanntschaft mit der Eigenthümlichkeit des Hauptbestandtheils der Ochsengalle gestattet indessen eine Vereinigung dieser scheinbar widerstreitenden Ergebnisse. Es ist früher †) nachgewiesen worden, dafs die Ochsengalle als wesentliche Bestandtheile die Salze zweier organischen Säuren, der Cholsäure und Choleïnsäure, enthält, von welchen die erste als

---

*) Diese Annalen Bd. LX, S. 109.

**) Ebendaselbst Bd. LXV, S. 194.

***) Schlieper a. a. O.

†) Ebendas. Bd. LXV, S. 1 und Bd. LXVII, S. 1.

gepaarte Verbindung einer stickstofffreien Säure (Cholalsäure) mit Glycocoll und letztere als eine Verbindung derselben Säure mit Taurin betrachtet werden kann. Eine Mischung dieser zwei verschiedenen Substanzen gestattet uns nun, den Schwefelgehalt der organischen Substanz von 0 bis zu 6 pC. (dem Schwefelgehalt der Choleïnsäure) zunehmen zu lassen, wobei zugleich eine entsprechende Veränderung des Kohlenstoffgehaltes eintreten mufs. Da ferner die mit diesen Säuren verbundenen Basen aus Natron, Kali und Ammoniak, neben geringen Mengen von Bittererde bestehen, so läfst sich die grofse Verschiedenheit der beim Verbrennen hinterbleibenden Aschenmenge leicht begreifen.

Wenn gleich hierdurch die Möglichkeit des Vorkommens derselben Gallenbestandtheile in verschiedenen Thierklassen sich ergeben hatte, so blieb doch der Nachweis übrig, dafs dem wirklich so sey. Vor allen Dingen schien es hierzu erforderlich, dafs über die Constitution der als Typus angeführten Galle, der Ochsengalle, keinerlei Zweifel mehr bestehe, um durch eine sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften, Zusammensetzung und Zersetzungsproducte der meist nur in kleineren Mengen zu erhaltenden Gallen mit der Ochsengalle zu sicheren und überzeugenden Resultaten zu gelangen. Die Schlüsse, zu welchen ich durch meine frühere Untersuchung der Ochsengalle geführt wurde, hatten sich, soweit mir bekannt, einer günstigen Beurtheilung zu erfreuen; dafs diefs von *einer* anderen Seite her nicht der Fall war, hat mich nicht im geringsten überrascht. Die „Scheikundige Onderzoekingen“ enthalten im 5de Deel (p. 1—104) eine Abhandlung über Ochsengalle, in welcher sich auch einige neue Thatsachen finden, die indessen hauptsächlich auf die Formel der Gallenbestandtheile Einflufs haben können. Abgesehen davon, finden sich in dieser Abhandlung keine Versuche, welche über die Constitution der Gallenbestandtheile den geringsten Aufschlufs geben könnten, wohl aber eine Menge von Schlüssen, deren Widerlegung an diesem Orte ziem-

lich überflüssig erscheinen möchte. Ich erwähne nur, dafs das Bilin jetzt das Schicksal des Proteïns theilt; es ist aus der Reihe der darstellbaren Stoffe getreten und existirt nur noch als ein imaginärer Körper, der verschiedene Mengen von $S_2 O_2$ mit sich verbunden hat. Es ist in der That nicht ohne Interesse, das Schicksal dieses Stoffes zu verfolgen, von dem Berzelius mit vollem Rechte behauptet hat, dafs er sich aufserordentlich schnell verändere. Berzelius stellte aus der Ochsengalle einen Stoff dar, den er Bilin nannte; er beschrieb dessen Eigenschaften und er nahm an, dafs derselbe fast die ganze Menge der frischen Ochsengalle ausmache. Mulder, welcher später die Galle untersuchte, fand auch noch Bilin in der Galle, aber in weit kleinerer Menge, es war auch in der frischen Galle gröfstentheils schon zersetzt; auch besafs es andere Eigenschaften als das Bilin von Berzelius (Fällbarkeit durch Säuren). Jetzt ist das Bilin nur noch in den Gallenbläschen der Leber enthalten und erleidet schon während der Ansammlung der Galle in der Gallenblase eine Veränderung, worüber indessen begreiflicher Weise kein Versuch angestellt wurde.

Da aber die Zusammensetzung der ganzen Galle in diesem Falle immer dieselbe seyn müfste, also die Galle sämmtlicher Thiere denselben Schwefelgehalt zeigen würde, da in der Galle unmittelbar nach dem Tode des Thieres schon fertig gebildetes Taurin gefunden werden müfste, was allen Erfahrungen widerspricht, so ist nach Hrn. Mulder das Bilin in den verschiedenen Gallen jetzt nicht mehr dasselbe, sondern es bezeichnet Hr. Mulder mit dem Namen *Bilin* eine organische Gruppe, welche die Eigenschaft besitzt, mit wechselnden Mengen $S_2 O_2$ Verbindungen einzugehen *). Nachdem also die Eigenschaften eines Stoffes dadurch aufgefunden waren, dafs man ihn für sich dargestellt und untersucht hatte, überträgt man dieselben nun nebst

*) Scheik. Onderz. V, 85.

dem Namen auf einen nicht mehr darstellbaren, nur in der Einbildung existirenden Körper. Es ist nicht ohne Bedeutung für diese Ansichten, dafs auf die Beweisführung der Gegenwart von $S_2 O_2$ in der Galle, die wohl vor allem am wichtigsten erscheinen mufs, von Hrn. M. am wenigsten Werth gelegt worden ist.

Die Speculationen über die Zusammensetzung der Galle in den Gallenbläschen überlasse ich gerne Anderen und wende mich zur Untersuchung der Galle, sowie sie aus dem Körper des frisch getödteten Thieres erhalten wird. Aus dieser sind glücklicherweise jetzt auch in Utrecht nicht blofs stickstofffreie Säuren erhalten worden, sondern auch stickstoffhaltige *Cholsäure* und *Paracholsäure*, neben welcher noch *Cholonsäure*, worauf ich später zurückkommen werde, erwähnt wird. Es ist zuerst die von mir aufgestellte Formel dieser Säuren, welche angegriffen wird, und zwar auf eine höchst eigenthümliche Weise.

Man befolgte bis jetzt in der Chemie, wenn man die chemische Formel einer Substanz ausfindig machen wollte, den Weg, dafs man Verbindungen derselben mit einem Körper von bekanntem Aequivalente darstellte und konnte in diesem Fall aus dem Mengenverhältnifs der mit einander verbundenen Stoffe das Atomgewicht und bei bekannter procentischer Zusammensetzung die Anzahl der in einem Aequivalent enthaltenen Elementaratome ausfindig machen. In den „*Scheikundige Onderzoekingen*" wird dagegen eine neue Methode befolgt, man geht dort von einem Körper aus, von welchem keine einzige Verbindung bekannt ist; dieser Stoff besitzt ferner noch die Eigenthümlichkeit, dafs er nicht krystallisirt; er läfst sich nicht farblos darstellen, sondern ist stets braun gefärbt und die nach wiederholter Reinigung eintretende Verminderung der Färbung zeigt, dafs die Farbe ihm nicht angehört. Es ist diefs nämlich das *Dyslysin*, welches durch vielstündiges Kochen der Galle mit concentrirter Salzsäure erhalten wird. Die chemische Formel dieses Stoffes hatte ich, ausgehend von den durch Atomgewichtsbestimmungen festge-

stellten Formeln der *Cholsäure, Cholalsäure* und *Choloïdinsäure* zu C_{48} H_{36} O_6 angenommen und hiernach war die Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden	
C_{48}	288	77,42	77,67	77,35
H_{36}	36	9,68	9,68	9,63
O_6	48	12,90	12,65	13,02
	372	100,00	100,00	100,00.

Es wird nun a. a. O. S. 5 behauptet, dafs meine Analysen 0,1 pC. Wasserstoff weniger gegeben hätten, als meine Formel verlange, was, wie obige Zusammenstellung zeigt, vollkommen unwahr ist, so wie ferner, dafs ich keine genauen Analysen machen könne, dafs man *niemals* zu wenig Wasserstoff durch die Analyse finden könne und hiernach ist die Formel: C_{48} H_{36} O_6 verfallen und dafür kommt 2 (C_{50} H_{36} O_6) + HO an die Stelle. Es wird den Chemikern hiermit eine Formel octroyirt, von welcher man gar nicht weifs, wo sie herkommt. In der That wäre eine Vereinbarung sehr leicht gewesen, denn im Falle wirklich obige Voraussetzungen sich als richtig gezeigt hätten, so würde ich durchaus nicht entgegen gewesen seyn, statt 36 Atomen Wasserstoff 35 oder 34, oder wenn nöthig, noch weniger in die Formel aufzunehmen. Was aber die Zahl der Kohlenstoffatome betrifft, so ist dieselbe aus dem Verhältnifs der Menge Basis zur Menge von Kohlenstoff aus vielen krystallisirten Salzen in zahlreichen Analysen abgeleitet worden und läfst sich demnach nicht so unter der Hand umwerfen. Werfen wir nun einmal einen Blick auf die neue Formel: 2 (C_{50} H_{36} O_6) + HO, so mufs es uns vor allen Dingen auffallen, welche Rolle dem Wasser zugeschrieben werden soll. Die Gruppe: C_{50} H_{36} O_6, welche in dem Dyslysin angenommen ist, soll mit Wasser verbunden seyn; ein Körper, der in Wasser und Alkohol vollkommen unlöslich ist, bei 300° ohne Gewichtsänderung getrocknet werden kann, soll vielleicht Krystallwasser enthalten? Mir scheint die einzige Rolle, welche das Wasser in dieser Formel

spielt, die zu seyn, den Kohlenstoffgehalt zu erniedrigen und mit den Versuchen in Uebereinstimmung zu bringen. Ein der Formel: C_{50} H_{36} O_6 entsprechender Kohlenstoffgehalt (78,1 pC.) ist nämlich noch nie in dem Dyslysin gefunden worden, selbst nicht nach tagelangem Kochen mit der concentrirtesten Salzsäure. Die Formel : C_{50} H_{36} O_6 ist überhaupt nicht aus Versuchen hergeleitet, sondern nur der runden Zahlen halber gewählt worden und es ist grofser Zufall, dafs wirklich eine an 50 C so-nahe liegende Zahl, nämlich 48 C durch Atomgewichtsbestimmungen sich ergeben hat.

Der Formel : 2 (C_{50} H_{36} O_6) + HO entspricht ein Gehalt von 9,4 pC. Wasserstoff; in früheren Analysen des Dyslysins *) wurde in demselben 9,6; 9,2, 9,2 pC. Wasserstoff gefunden; es könnte vielleicht hier jemand auf den Gedanken kommen, dafs consequenter Weise auch die neu octroyirte Formel verfallen sey; aber nun führt man ganz richtig an: „dieses Dyslysin war nicht ganz rein", womit ich vollkommen einverstanden bin, indem es sogar höchst unrein gewesen seyn mufs; und damit sind wir auf den richtigen Standpunct zur Beurtheilung gekommen : Dyslysin läfst sich nicht vollkommen rein darstellen, nicht umkrystallisiren und diefs ist die Ursache der in ihm durch die Analyse gefundenen Wasserstoffverluste. Es ist demnach zur Aufstellung einer Formel von so grofsem Atomgewichte durchaus kein „gewigtiger Stoff."

Ich habe mich indessen veranlafst gefunden, das Dyslysin nochmals möglichst rein darzustellen, was ich durch wiederholtes Auflösen in Aether und Fällen durch Zusatz von absolutem Alkohol zu erreichen suchte. Es war hierdurch zwar von hellerer Farbe geworden, aber immer noch schmutzig grau gefärbt. Ich stelle das Resultat meiner Analyse mit den neueren Versuchen in den Scheik. Onderz. 5de Deel p. 9 zusammen:

*) Scheik. Onderz. 4de Deel p. 31.

0,3421 Grm. bei 120° getrocknetes Dyslysin gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,9700 Kohlensäure und 0,2975 Wasser.

In 100 Theilen :

	berechnet	gefunden		berechnet	Mulder	
C_{48}	77,42	77,33	C_{100}	77,09	77,01	77,07
H_{36}	9,68	9,66	H_{73}	9,39	9,59	9,52
O_6	12,90	13,01	O_{13}	13,52	13,40	13,41
	100,00	100,00		100,00	100,00	100,00.

Folgen wir nun dem Schreiber in den Scheik. Onderzoek., so finden wir für die *Cholalsäure* die Formel : C_{100} H_{81} O_{21}, welche in 100 Theilen berechnet nahezu mit den durch die Analyse gefundenen Zahlen übereinstimmt; aber viele andere Formeln, die noch obendrein viel einfacher sind, stimmen ebensogut oder besser; so z. B. die Formel: C_{38} H_{31} O_8. Das einzige Mittel, und ein sehr einfaches, um zwischen diesen Formeln die wahre aufzufinden, liegt in der Analyse der Salze. In der That sind die Salze der Cholalsäure vorzugsweise geeignet, die Frage von der chemischen Formel der Gallstoffe zur Entscheidung zu bringen. Sie lassen sich nämlich von grofser Reinheit darstellen, krystallisiren und vertragen ohne Zersetzung zu erleiden eine sehr hohe Temperatur. Der Wahrheitsfreund geht daher mit Unrecht an dem Lichte vorüber, welches ihn zum Ziele leiten könnte, indem er spricht *) : *„ich übergehe mit Stillschweigen die Menge der Basis in den cholalsauren Salzen sowohl, als in den choloïdinsauren.“* Ich habe mich dieses Lichtes bedient und bin durch dasselbe zur Entdeckung des Glycocolls bei der Zersetzung der Cholsäure geführt worden.

Um indessen kein Mittel, welches zur Auffindung der Wahrheit führen könnte, unversucht zu lassen, habe ich von Neuem eine Anzahl von Versuchen angestellt, welche, wie ich glaube, geeignet sind, jeden Zweifel zu beseitigen. Ich habe zu diesem

*) Scheik. Onderz. V, p. 18.

Zwecke krystallisirtes cholalsaures Kali, welches eine schwach alkalische Reaction besafs, in absolutem Alkohol gelöst und hierzu einen Ueberschufs von Cholalsäure gebracht, bis die Lösung eine deutlich saure Reaction besafs. Durch Zusatz von Aether fällte ich das cholalsaure Kali aus, während die freie Cholalsäure unter diesen Umständen nicht niedergeschlagen wird. Der Niederschlag wurde mit einer Mischung von Alkohol und Aether ausgewaschen. Es war hiermit jede Möglichkeit ausgeschlossen, ein Salz zu erhalten, welches einen Ueberschufs an Basis enthalten könnte; im Falle die Säure auch saure Salze bildete, konnte freilich möglicher Weise ein solches beigemengt seyn; der Versuch zeigte indessen, dafs diefs nicht der Fall war.

Bei der Elementaranalyse dieses Salzes erhielt ich folgende Zahlen.

Das bei 100° getrockn. Salz verlor bei 140° nicht an Gewicht.

0,5395 Grm. gaben beim Verbrennen und Befeuchten mit Salpetersäure 0,1205 Grm. salpetersaures Kali.

0,2722 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,6455 Grm. Kohlensäure und 0,2135 Grm. Wasser.

0,3005 Grm. gaben 0,7225 Grm. Kohlensäure und 0,2380 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	berechnet		gefunden	
C_{48}	288	64,56	64,67	64,60
H_{39}	39	8,74	8,72	8,80
O_9	72	16,14	„	„
KO	47,1	10,56	10,41	„
	446,1	100,00.		

Die hier mitgetheilten Resultate scheinen den bestimmtesten Nachweis zu liefern, dafs die Cholalsäure auf 1 Aeq. Basis 48 Aeq. Kohlenstoff enthält und hiermit ist auch die Formel der Choloïdinsäure, des Dyslysins, der Cholsäure und Choleïnsäure festgestellt. Was die Anzahl der Wasserstoffäquivalente betrifft, so scheint mir auch hierüber kein Zweifel möglich; die Analyse

ergab auf 1 Aeq. Kali 39 Aeq. Wasserstoff; nimmt man in der Formel nur 38 Aeq. Wasserstoff, so berechnet sich der Wasserstoffgehalt zu 8,54 pC. Ohne die Möglichkeit läugnen zu wollen, dafs auch bei sorgfältigen Versuchen ein Ueberschufs von 0,2—0,3 pC. Wasserstoff durch die Analyse reiner Substanzen gefunden werden kann, so kommt diefs doch meistens nur bei sehr hygroscopischen Substanzen vor, oder bei solchen, welche mit chromsaurem Bleioxyd nicht heifs gemischt werden dürfen, weil sie sonst eine Zersetzung erleiden; beides war bei dieser Substanz nicht der Fall, so dafs ich versichert seyn kann, dafs kein so beträchtlicher Ueberschufs an Wasserstoff erhalten worden ist. In den Scheik. Onderz. wird zwar behauptet, dafs man *nie* weniger Wasserstoff durch die Analyse erhalten könne, als die Formel verlange, aber diese Ansicht läfst sich nur bei Proteïnsubstanzen durchführen, bei welchen man mit Tausenden von Atomen operirt und durch Addiren oder Subtrahiren von Wasser oder Sauerstoff ohne grofse Mühe jede Analyse mit der berechneten Zusammensetzung vollkommen übereinstimmend machen kann. Selbst bei geringerer Aufmerksamkeit wird man fast in jeder sorgfältigen gröfseren Arbeit einige Analysen antreffen, in welchen weniger Wasserstoff durch die Analyse gefunden wurde, als die Berechnung verlangt *).

Wenn wir demnach die Formel der Cholalsäure als festgestellt betrachten dürfen, so ist diefs auch mit der Choloïdinsäure und dem Dyslysin der Fall, die durch Austreten von Wasser aus dieser Säure entstehen.

---

*) Der Schreiber in den Scheik. Onderz. hätte sich nur seiner älteren Versuche über Protein erinnern sollen, worin constant (diese Annalen Bd. 28. S. 75) in allen Analysen weniger Wasserstoff gefunden worden ist, als seine Formel verlangt, ebenso Phloridzin (29. Bd.) 6,06 — 6,12 statt 6,26; ferner 5,66 statt 5,86; ferner Gummi (28. Bd.) 6,09 statt 6,1; seine Behauptung als Regel gedacht, gilt demnach nicht für ihn, sondern nur für andere, im Falle man ihre Resultate bestreitet.

Die Choloïdinsäure wird nach der von mir angewandten Methode durch zweimaliges Fällen sowohl mit Wasser, als mit Aether aus der alkoholischen Lösung stets von gleicher Zusammensetzung erhalten, welche sich durch die Formel: $C_{48}\ H_{39}\ O_9$ ausdrücken läfst. Gerhardt *) vermuthet, dafs hierin noch ein Atom Wasser enthalten sey und dafs die Formel: $C_{48}\ H_{38}\ O_8$ + aq. geschrieben werden müsse. Der einzige Grund dafür liegt in seiner Annahme, dafs alle Substanzen eine gerade Anzahl von Sauerstoffäquivalenten enthalten müfsten. Die choloïdinsauren Salze, wenigstens das Baryt- und Bleisalz, müssen nach dem Trocknen bei 120° durch die Formel: $C_{48}\ H_{39}\ O_9$, x MO ausgedrückt werden, wonach kein Wasser in der Säure bei ihrer Verbindung mit Oxyden austritt; auch hier vermuthet Gerhardt die Gegenwart von Wasser und schreibt sie daher: $C_{48}\ H_{37}\ O_7$, MO, + 2 aq. Es schien mir diefs auch nicht gerade unwahrscheinlich, nur glaubte ich, da Versuche darüber keinen Aufschlufs gaben, eine solche Annahme als nicht gerechtfertigt verwerfen zu müssen. Wie dem nun auch sey, die Zusammensetzung dieser Körper in dem Zustande, wie man sie auf die angeführte Weise erhält, mufs durch die von mir angegebenen Formeln ausgedrückt werden:

$$C_{48}\ H_{40}\ O_{10}$$
$$C_{48}\ H_{39}\ O_9$$
$$C_{48}\ H_{36}\ O_6.$$

Gehen wir hiernach zur *Cholsäure* über, so läfst sich auch hier die Formel mit Sicherheit ausfindig machen. Meine Versuche, die ich veröffentlichte bevor mir die Spaltung dieser Säure in Cholalsäure und Glycocoll bekannt war, hatten die Formel: $C_{52}\ H_{43}\ N\ O_{12}$ für diese Säure ergeben, womit das

*) Gerhardt und Laurent Compt. rend. des trav. de Chim. Nouvelle sér. 48.

Mittel der Elementaranalysen der Säure sowohl, als auch das der Salze vollkommen übereinstimmte.

Ich führe im Folgenden die in den Scheik. Onderz. Deel V mitgetheilten Analysen dieser Säure an, welche, wenn auch weniger genau als meine eigenen, doch hinlänglich mit den von mir erhaltenen Zahlen übereinstimmen, um als Bestätigung dienen zu können:

	berechnet	Cholsäure			Paracholsäure		berechnet Mulder
C_{52}	67,10	66,6	66,6	66,9	66,7	C_{54}	66,7
H_{43}	9,25	9,2	9,3	9,3	9,2	H_{44}	9,0
N	3,01	3,3	3,2	„	3,5	N	2,9
O_{12}	20,64	„	„	„	„	O_{13}	21,4
	100,00						100,00.

Auch ein Herr Rost von Tonningen hat in den Scheik. Onderz. Deel V, p. 36 einige Analysen von Cholsäure mitgetheilt, die indessen noch ungenauer sind und 66,4 bis 66,5 pC. Kohlenstoff und 9,2 bis 9,1 pC. Wasserstoff gegeben haben.

Das cholsaure Ammoniak hatte ich auf einfache Weise in Krystallen erhalten, welche aber schon beim Trocknen im leeren Raum *einen Theil* ihres Ammoniaks verloren; a. a. O. p. 37 wird nun mitgetheilt, dafs die Cholsäure nach mir sehr leicht das Ammoniak verliere, womit sie verbunden ist. „Es ist aber im Gegentheil äufserst gemächlich ein gut zusammengesetztes Salz zu erhalten, welches indessen ein saures Salz ist, so wie es viele Ammoniaksalze von organischen Säuren giebt.“ Die gemächliche Methode besteht nämlich darin, über trockne Cholsäure einen Strom Ammoniakgas zu leiten und hierauf ¼ Stunde lang atmosphärische Luft; das Gewicht der Cholsäure hatte hierbei um 6,4 pC. zugenommen; nimmt man auf 1 Aeq. Cholsäure 2 Aeq. Ammoniak an, so berechnet sich eine Zunahme von etwa 7 pC. Leitet man aber länger als ¼ Stunde einen Strom trockner Luft darüber, so geht immer mehr Ammoniak weg. Nachdem bei 100° der Luftstrom 1 Stunde gedauert hatte, betrug die Ge-

wichtszunahme nur noch 1,6 pC., was nahezu auf 2 Aeq. Säure 1 Aeq. Ammoniak ausmacht. Wahrscheinlich wäre nach zwei Stunden wieder ein neues Salz dagewesen. Diefs ist also die »im Gegentheil sehr gemächliche Art« der Darstellung des Ammoniaksalzes. Jedenfalls ist diefs eine vortreffliche Methode, um eine ganze Reihe von Ammoniaksalzen zu erhalten, die sich nach Stunden messen lassen. Es wird hierbei auch die Beobachtung mitgetheilt, welche ich nur bestätigen kann, dafs die aus dem Bleiniederschlag durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff dargestellte Cholsäure immer ein wenig Ammoniak enthalte. Die Analysen dieser unreinen Säure, welche a. a. O. angeführt sind, glaube ich füglich übergehen zu können.

Das *cholsaure Natron* gab bei der Analyse nahezu dieselben Zahlen, welche ich früher gefunden hatte; es wird indessen angegeben *), dafs das bei 100° getrocknete Salz bei 110° noch 0,45 pC., bei 120° weitere 0,90 pC. und bei 130° wieder 1,12 pC. Wasser verliere. Diefs würde im Ganzen etwa 1 Aeq. Wasser (2 pC.) betragen, von welchem $\frac{1}{6}$ Aeq. bei 110°, $\frac{1}{3}$ bei 120° und der Rest bei 130° wegginge. Solche Annahmen, welche den Standpunct des Schreibers vollkommen bezeichnen, finden sich in den Scheikundige Onderzoek. nicht selten. Bei dieser Darstellung scheint nicht, wie bei dem Ammoniaksalz, auf die Zeit Rücksicht genommen zu seyn. Zuletzt stimmen die bei der Analyse erhaltenen Zahlen ziemlich mit denen, welche ich aus dem bei 100° getrockneten Salz erhalten habe. Ich mufs indessen erwähnen, dafs ich das Salz krystallisirt dargestellt hatte und wie gewöhnlich sehr lange bei 100° hatte stehen lassen.

*) A. a. O. S. 41.

	berechnet	Strecker	Mulder		
C_{52}	64,06	63,8	64,1	C_{54}	63,7
H_{42}	8,62	8,7	8,7	H_{43}	8,5
N	2,87	»	»	N	2,8
O_{11}	18,09	»	»	O_{12}	18,7
NaO	6,36	6,2	6,3	NaO	6,1
	100,00				100,0.

Ein anderes Salz, welches durch unvollständige Sättigung der Säure mit kohlensaurem Natron dargestellt wurde und welchem die Formel : $C_{162}\ H_{130}\ N_3\ O_{37} + NaO$ beigelegt wird, darf ich wohl unberücksichtigt lassen.

Auch vom *Barytsalz* ist eine Analyse mitgetheilt worden. Dasselbe wurde anfangs bei 100° getrocknet und verlor hierauf bei 120° 0,5 pC. und bei 130° weitere 0,3 pC. Wasser. Dies entspricht etwa $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser, wovon bei 120° $\frac{3}{16}$ und bei 130° die übrigen $\frac{5}{16}$ Aeq. weggingen. Die Zusammensetzung des trocknen Salzes wurde gefunden :

	berechnet	Strecker	Mulder		berechnet
C_{52}	58,6	58,3	58,6	C_{54}	58,5
H_{42}	7,9	8,1	8,0	H_{43}	7,9
N	2,6	»	»	N	2,5
O_{11}	16,6	»	»	O_{12}	17,2
BaO	14,3	14,3	14,1	BaO	13,8
	100,0				100,0.

Die Analyse eines Bleisalzes, welche ferner noch mitgetheilt ist, lieferte folgende Werthe für das bei 130° getrocknete Salz :

	berechnet	gefunden		berechnet
C_{52}	54,9	54,8	C_{54}	55,0
H_{42}	7,4	7,5	H_{43}	7,3
N	»	»	N	2,4
O_{11}	»	»	O_{12}	16,4
PbO	19,6	18,5	PbO	18,9.

Die Bestimmung des Bleigehalts scheint hier mit einem Fehler behaftet zu seyn; in der That entspricht der oben angegebene Gehalt an Bleioxyd mehr der zweiten Formel mit 54 Aeq. Kohlenstoff als der anderen; aber leider ist die Analyse falsch berechnet:

0,3265 Grm. Bleisalz gaben 0,812 schwefelsaures Bleioxyd, was in 100 Thln. Bleisalz 18,3 pC. Bleioxyd giebt; auch dieses kommt zwar der zweiten Formel näher als der anderen, aber eine Abweichung von 0,6 pC. von dem berechneten Resultate in dem Gehalt an Basis ist unzulässig und zeigt, dafs entweder das Salz unrein war, oder, was wahrscheinlicher ist, dafs die Bleibestimmung ungenau ist; vergleichen wir damit frühere Analysen *) des cholsauren Bleioxyds, so finden wir, dafs diese 19,5 pC. Bleioxyd gegeben haben. Nach obiger Analyse würden auf 1 Aeq. Bleioxyd 56 Aeq. Kohlenstoff in dem Salze vorhanden seyn, was sich bei keinem anderen Salze findet.

Ich habe im Vorhergehenden die Ergebnisse der Analyse mit den Formeln zusammengestellt, welche ich früher aufgestellt habe und mit den jetzt in den Scheik. Onderz. angenommenen. Eine einfache Betrachtung läfst uns die Wahl nicht zweifelhaft, wenn wir auch von der Formel der Cholalsäure im Augenblick absehen. Berechnet man nämlich die auf 1 Aeq. Basis gefundene Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten, so findet man:

1 Aeq. NaO : 52,6 Aeq. (Mulder)
1 » » : 53,1 » (Strecker)
1 » BaO : 52,9 » (Mulder)
1 » » : 52,0 » (Strecker).

Bedenkt man nun, dafs die Menge der Basis, welche auf dieses Verhältnifs den überwiegenden Einflufs ausübt, durch Verbrennen des Salzes bestimmt wurde, wobei ein kleiner Verlust durch Wegreifsen von fester Substanz durch die Dämpfe

*) Mulder, Unters. über die Galle. S. 70.

kaum vermieden werden kann, so erscheint das Verhältnifs von 1 Aeq. Basis auf 54 Aeq. Kohlenstoff unzulässig, weil dieses voraussetzt, dafs mehr Asche zurückblieb, als in dem Satze vorhanden war. Es ist daher:

Cholsäure	$= C_{52}\ H_{43}\ N\ O_{12}$	und nicht $C_{54}\ H_{44}\ N\ O_{13}$
— Cholalsäure	$= C_{48}\ H_{40}\ O_{10}$	» » $C_{50}\ H_{40\frac{1}{2}}\ O_{10\frac{1}{2}}$
	$C_4\ H_3\ N\ O_2$	$C_4\ H_{3\frac{1}{2}}\ N\ O_{2\frac{1}{2}}$
	$+\ H_2 - O_2$	$+\ H_{1\frac{1}{2}}\ O_{1\frac{1}{2}}$
Glycocoll	$C_4\ H_5\ N\ O_4$	$C_4\ H_5\ N\ O_4$.

Cholonsäure. Bei der Darstellung der Cholsäure aus dem Bleiniederschlag der Ochsengalle hatte ich es vortheilhaft gefunden, denselben in Alkohol zu lösen und die filtrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, weil hierdurch sowohl ein grofser Theil des Farbstoffs, als auch Chlorblei und schwefelsaures Bleioxyd, im Falle letzteres vorhanden ist, ungelöst zurückbleiben, deren Säuren leicht auf die Cholsäure in der Wärme zersetzend einwirken. In den Scheik. Onderz. wird daher im Gegentheil angerathen, das Bleisalz in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen, das Schwefelblei mit kaltem Wasser auszuwaschen (wodurch viel Cholsäure verloren geht) und hierauf durch Kochen mit Wasser die Cholsäure auszuziehen. Um über die Vortheile der einen oder der anderen Methode einige Anhaltspuncte zu haben, verfuhr ich in der Weise, dafs ich eine zugewogene Menge Bleiniederschlag in zwei vollkommen gleiche Theile theilte und den einen nach der in den Scheik. Onderz. angegebenen Weise, den anderen nach meiner Methode behandelte. Ich erhielt nach ersterer Methode 2,6 Grm. reine Cholsäure, nach meiner 4,6 Grm.; dagegen gab mir natürlich die erste Methode mehr von den Zersetzungsproducten.

Behandelt man nämlich im ersteren Falle nach Entfernung der Cholsäure durch heifses Wasser den Rückstand mit Alkohol, so löst sich eine beträchtliche Menge von organischer Substanz

auf, gröfstentheils Zersetzungsproducte der Cholsäure, die durch das lange Kochen mit Wasser entstanden sind. Setzt man wenig Wasser zu, so schlägt sich eine amorphe Masse, vermengt mit Krystallen, nieder. Diese Krystalle werden durch Aufschlämmen in der Flüssigkeit von der harzartigen oder klebrigen Masse getrennt, auf dem Filter gesammelt und durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt. Sie stellen die mit dem Namen *Cholonsäure* bezeichnete Substanz dar, welche noch etwas Ammoniak enthält. Zur Reinigung mufs sie indessen noch mit Barytwasser behandelt werden, wodurch sie von beigemengter *Paracholsäure* befreit wird. Sie bildet nämlich mit Baryt ein in Wasser unlösliches Salz, welches ausgewaschen und mit Salzsäure zersetzt wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Cholonsäure hierauf in durchscheinenden, stark glänzenden Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol leichtlöslich und in Aether fast unlöslich sind. Die Zusammensetzung dieser Säure ist :

	berechnet	gefunden		(Mulder)			berechnet
C_{52}	69,8	69,1	69,5	69,3	69,5	C_{54}	69,2
H_{41}	9,2	9,3	9,5	9,3	9,6	H_{42}	9,0
N	3,1	3,2	3,4	„	„	N	3,0
O_{10}	17,9	„	„	„	„	O_{11}	18,8
	100,00						100,0.

Es scheint in den Scheik. Onderz. übersehen worden zu seyn, dafs ich diese Säure schon früher dargestellt, sowie ihre Formel und Reactionen angegeben hatte. Der Namen ist inzwischen vollkommen neu und in dieser Hinsicht wird mit Recht ausgesagt *) : „Cholonsäure, eine neue Säure, über welche bis jetzt Niemand gesprochen hat.“ Auch hier wird der Fehler begangen, diese Säure sowohl, als auch die Choloïdinsäure (vielleicht auch Dyslysin?) in der frischen Galle fertig gebildet

*) Scheik. Onderz. Vde Deel, p. 27.

anzunehmen, während sie auf eine einfache Weise durch Zersetzung der Cholsäure entsteht. Ich habe nämlich schon früher *) angegeben, dafs bei der Behandlung von Cholsäure mit Säuren zuerst zwei Atome Wasser austreten und dafs dadurch eine Säure entstehe, welche in Wasser unlöslich, in Alkalien löslich sey und mit Kalk und Baryt unlösliche Salze bilde. Ich hatte diese Säure nur im amorphen Zustande dargestellt, so wie man sie durch Niederschlagen aus der alkalischen Lösung mit Säuren erhält; es ist jetzt noch nachgewiesen worden, dafs sie auch in krystallisirtem Zustande erhalten werden kann; es scheint, dafs diese Säure auch durch längeres Kochen mit Wasser aus der Cholsäure erhalten werden kann. Bei der Darstellung der Cholsäure nach meiner Methode erhält man diese Säure nicht, eben weil das Kochen der freien Säure nicht nothwendig ist. Die Lösung giebt daher mit Barytsalzen keinen Niederschlag. Die Formel hatte ich schon früher **) auf folgende Art hergeleitet :

$$\begin{array}{rl} & C_{52}\ H_{43}\ N\ O_{12}\ \text{Cholsäure} \\ - & H_2\quad O_2 \\ \hline & C_{52}\ H_{41}\ N\ O_{10}\ \text{Cholonsäure.} \end{array}$$

Mit Natron bildet die Cholonsäure ein krystallinisches Salz, welches nach dem Trocknen bei 130° folgende Zusammensetzung besitzt : (Scheik. Onderz. 5de Deel, p. 56.)

	berechnet	gefunden			berechnet
C_{52}	66,5	66,3	66,0	C_{54}	66,2
H_{40}	8,5	8,9	9,0	H_{41}	8,4
N	2,9	2,6	»	N	2,8
O_9	15,5	15,5	»	O_{10}	16,3
NaO	6,6	6,7	6,5	NaO	6,3
	100,0	100,0			100,0.

*) Diese Annalen Bd. LXVII, S. 19, 20.

**) Ebendaselbst Bd. LXVII, S. 21.

Die Unrichtigkeit der Formel mit 54 Aeq. Kohlenstoff springt hier sehr deutlich in die Augen; es ist unmöglich, einen so grofsen Unterschied in dem Gehalte an Natron zu gestatten, es sey denn, dafs man mit grofser Nachlässigkeit verfahre, was ich keineswegs annehme.

Ich habe es für meine Verpflichtung gehalten, die in den Scheik. Onderz. mitgetheilten Resultate der neuen Versuche hier anzuführen; die sehr ausgedehnten theoretischen Betrachtungen, welche sich daran anschliefsen, glaube ich um so mehr übergehen zu können, weil nichts Neues vorkommt und dabei von ganz falschen Grundsätzen ausgegangen wird. So wird darin behauptet: »dafs es durch alle Untersuchungen der Galle ausgemacht sey, dafs in frischer Galle Taurin vorkomme«, während gerade das Gegentheil davon der Fall ist, dafs in »frischer Galle Fellinsäure und Cholinsäure (Choloïdinsäure) vorhanden sey«, dafs »frische Galle bereits zersetzte Galle sey« u. s. w. Dafs man (in Holland?) für »einen Gulden und einen Stüber diefs alles finden könne«, will ich nicht bestreiten, aber diese Ausgabe kann man nur Verschwendung nennen.

Die Untersuchung der Galle anderer Thiere ergab folgende Resultate:

Fischgalle.

Ich verdanke die Galle der Fische, welche zu den folgenden Versuchen benutzt wurde, der Güte des Hrn. Dr. de Vry in Rotterdam, der sie im Winter 1847—48 mit grofser Sorgfalt sammelte, im Wasserbade zur Trockne abdampfen liefs und mir so dieselben übersandte. Sie besafsen ganz die Eigenschaften von unzersetzter Galle, wie aus dem Folgenden ersichtlich seyn wird. Sie waren theils Seefischen, theils Flufsfischen entnommen, nämlich Steinbutte (Pleuronectes maximus L., Rhombus maximus Cuv.), Kabeljau (Gadus Morrhua), Hecht

(Esox lucius) und Barsch (Perca fluviatilis). Die Eigenschaften dieser Gallen waren einander so ähnlich, dafs sie sich zusammen beschreiben lassen.

Die im Wasserbade möglichst stark eingetrocknete Galle wurde gröblich zerstofsen, in einem Kolben mit absolutem Alkohol übergossen und zur Beschleunigung der etwas langsam stattfindenden Auflösung gelinde erwärmt, hierauf aber längere Zeit in der Kälte stehen gelassen. Die Flüssigkeit wurde von dem ungelösten Theil abfiltrirt. Der nicht sehr beträchtliche Rückstand bestand aus Gallenblasenschleim und etwas Farbstoff. Die alkoholische Lösung war braun gefärbt, doch weit schwächer, als dieſs bei der Ochsengalle der Fall ist; durch wenig Aether wurde fast sämmtlicher Farbstoff und ein geringer Theil der übrigen Gallenbestandtheile gefällt und nach Entfernung dieses Niederschlags die Hauptmasse durch Zusatz von viel Aether niedergeschlagen. Die Mischung von Alkohol und Aether wurde im Wasserbade stark eingeengt und hierauf abermals mit Aether versetzt, wodurch noch ein kleiner Theil des Hauptbestandtheils der Galle gefällt wurde, der in der grofsen Menge von Alkohol gelöst geblieben war. Die ätherische Lösung hinterliefs beim Verdampfen Krystalle von Cholsterin, vermengt mit Oeltropfen, die sich in Aether leicht lösten; sie sowohl, als auch der Niederschlag besafsen einen starken Geruch nach Fischen.

Der auf Zusatz von Aether erhaltene amorphe Niederschlag verwandelte sich beim ruhigen Stehen an der Luft in wavellitartige Krystalle, die scheinbar die ganze Masse bildeten. Ebenso konnte durch Uebergiefsen mit Aether nach 24stündigem Stehen die ganze Masse in ein Haufwerk nadelförmiger Krystalle verwandelt werden.

Dieser Körper war nur sehr schwach gefärbt, er besafs einen stark süfsen und hintennach etwas bittern Geschmack, der indessen von verschiedenen Personen nicht gleich beurtheilt wurde; jedenfalls war der süfse Geschmack sehr vorherrschend.

Er löste sich leicht in Wasser auf; die Lösung besafs eine kaum bemerkliche alkalische Reaction. Auf Zusatz von Salzsäure oder selbst von concentrirter Schwefelsäure entstand bei keinem Verhältnifs ein Niederschlag, vorausgesetzt, dafs man eine starke Erwärmung hierbei verhinderte. Kochte man dagegen die mit diesen Säuren versetzte Lösung, so schied sich nach kurzer Zeit ein ölartiger oder harzartiger Körper ab. Neutrales essigsaures Bleioxyd gab keinen Niederschlag; auf Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd schieden sich weifse Flocken aus, die sich zu einer pflasterartigen Masse vereinigten. Beim Kochen löste sich der Niederschlag vollständig auf und erschien beim Erkalten wieder unverändert. Nach Entfernung dieses Niederschlags gab Ammoniak in der überschüssiges Bleisalz enthaltenden Lösung einen neuen, dem vorigen ähnlichen Niederschlag. Eine beträchtliche Menge des Gallenstoffes blieb gelöst.

Salpetersaures Silberoxyd giebt mit dem zuerst auf Zusatz von Aether niedergefallenen gefärbten Stoff einen geringen Niederschlag, der in Salpetersäure löslich ist; der zweite ungefärbte Niederschlag wird von salpetersaurem Silberoxyd nicht gefällt. Eisenchlorid, in sehr geringer Menge zugesetzt, erzeugt einen Niederschlag, der bei gröfserem Zusatz verschwindet. Die wässerige Lösung des Gallenstoffes wird auf Zusatz von Kalilauge in Flocken gefällt, die in reinem Wasser sich wieder leicht lösen. Beim Erwärmen mit Zucker und Schwefelsäure nahm die Flüssigkeit eine intensiv violettrothe Färbung an.

Diese Reactionen stimmten sehr genau mit den an dem schwefelhaltigen Bestandtheil der Ochsengalle (Choleïnsäure) beobachteten überein, so dafs die Identität beider sehr wahrscheinlich war.

Um indessen weitere Anhaltspuncte dafür zu erhalten, habe ich den durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällten Niederschlag mit Barytwasser gekocht, dem noch festes Barythydrat zugesetzt wurde und die Flüssigkeit 12 Stunden lang im

erhalten. Die Flüssigkeit wurde durch Einleiten von Kohlensäure von dem überschüssigen Baryt befreit und gab beim Versetzen mit Salzsäure eine harzartige Fällung, die beim Befeuchten mit Aether nach kurzer Zeit hart und zerreiblich wurde. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit hinterliefs nach Entfernung von Baryt und Salzsäure durch Schwefelsäure und Bleioxyd einen verhältnifsmäfsig bedeutenden Rückstand, in dem man nur Taurinkrystalle entdecken konnte. Derselbe gab bei Behandlung mit Salzsäure und Weingeist nur eine Spur eines Stoffes ab, der indessen durch Abdampfen und Kochen mit Bleioxydhydrat von Salzsäure befreit, sowohl dieses in geringer Menge auflöste, als auch nach Entfernung des gelösten Bleioxyds beim Kochen mit Kupferoxyd eine blaue Lösung gab, die durch Kali nicht gefällt wurde. Es scheint demnach neben Taurin eine geringe Menge von Glycocoll vorhanden zu seyn.

Der durch Salzsäure erhaltene Niederschlag löste sich in kochendem Alkohol in beträchtlicher Menge auf; die filtrirte Flüssigkeit gab bei ruhigem Stehen meistens tetraëdrische Krystalle, welche schon an der ausgezeichneten Krystallform leicht als *Cholalsäure* sich zu erkennen gaben.

Aus allen vorhererwähnten Gallen habe ich sowohl Taurinkrystalle, als auch die characteristischen Krystalle der Cholalsäure erhalten, an welchen ich aufserdem noch das Verwittern und Undurchsichtigwerden an der Luft beobachtete. Zum Beweise der Identität der erhaltenen Säure mit der Cholalsäure durch die Analyse hatte ich indessen nur von Gadus Morrhua und Pleuronectes maximus Substanz genug.

Cholalsäure in Tetraëdern aus der Galle von Gadus Morrhua.

0,354 Grm. verloren, bei 140° getrocknet 0,037 Wasser = 10,4 pC.

0,3006 Grm. bei 140° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,7725 Kohlensäure und 0,2680 Wasser.

Cholalsäure in Tetraëdern aus der Galle von Pleuronectes maximus.

0,2560 Grm., bei 130° getrocknet, gaben 0,6645 Kohlensäure und 0,2260 Wasser.

In 100 Theilen :

		berechnet	gefunden Gad. Morrh.	gefunden Pleuron. max.
48 Aeq.	Kohlenstoff	70,6	70,1	70,8
40 „	Wasserstoff	9,8	9,9	9,8
10 „	Sauerstoff	19,6	„	„
		100,0.		

Die in Tetraëdern krystallisirte Cholalsäure enthält nach der Formel : $C_{48}\ H_{40}\ O_{10} + 5$ aq. 9,9 pC. Krystallwasser.

Zur Bestimmung des Atomgewichts der Säure wurde das Barytsalz gewählt. Die Säure wurde in Barytwasser aufgelöst, durch einen Strom von Kohlensäure der überschüssige Baryt weggenommen und die längere Zeit mit dem Niederschlag gekochte Lösung zur Trockne verdampft.

Man hat dabei Rücksicht darauf zu nehmen, dafs der cholalsaure Baryt durch Kohlensäure allmählig zerlegt wird; man leitet defshalb nicht länger wie nöthig Kohlensäure durch die Lösung. Das bei 100° getrocknete Barytsalz aus der Galle von Gadus Morrhua gab bei der Analyse :

0,4355 Grm. hinterliefsen 0,0955 kohlensauren Baryt.

0,2480 Grm. gaben 0,5475 Kohlensäure und 0,1830 Wasser.

In 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	48	60,6	60,2
Wasserstoff	39	8,2	8,2
Sauerstoff	9	15,1	„
Baryt	1	16,1	16,4
		100,0.	

Es ist demnach nachgewiesen, dafs die durch Zersetzung mittelst Baryt aus der Fischgalle erhaltene stickstofffreie Säure

mit der aus der Ochsengalle dargestellten Cholalsäure identisch ist. Obschon die Krystallform des in Wasser löslichen Zersetzungsproductes des Bleiniederschlags dasselbe leicht als Taurin erkennen liefs, so habe ich es doch nicht für überflüssig gehalten, durch eine Schwefelbestimmung einen weiteren Anhaltspunct dafür zu haben.

0,1287 Grm. Taurin aus der Galle von Gadus Morrhua gaben 0,245 schwefelsauren Baryt, entsprechend 26,1 pC. Schwefel. Der Formel: $C_4 H_7 N O_6 S_2$ entspricht ein Schwefelgehalt von 25,6 pC.

Die Zersetzungsproducte dieser Fischgalle zeigen, dafs dieselbe fast nur aus choleïnsauren Salzen besteht, welchen nur geringe Mengen von cholsauren Salzen beigemengt sind. Die an dieser Galle beobachteten Eigenschaften stimmen damit gleichfalls überein. Es wäre nun noch durch die Analyse der Galle selbst ein weiterer Beweis dafür zu liefern; es zeigt sich indessen hierbei eine Schwierigkeit, welche nicht leicht umgangen werden kann. Trotz der geringen Menge von Cholsäure, welche neben der Choleïnsäure vorhanden ist, ist dieselbe doch im Stande, einen merklichen Einfluſs auf das Resultat der Analyse auszuüben, der sich durch einen Ueberschufs an Kohlenstoff und Wasserstoff besonders zu erkennen giebt. Zwar ist man durch Bestimmung der Schwefelgehalts im Stande, die relative Menge von choleïnsauren und cholsauren Salzen in Rechnung zu bringen, wie ich diefs früher bei verschiedenen aus Ochsengalle dargestellten Salzen gezeigt habe, aber ein zweites Hindernifs läfst sich hierdurch nicht überwinden. Es ist diefs nämlich die Verschiedenheit der mit den beiden Säuren verbundenen Basen. Es ist schon bei der Untersuchung der Ochsengalle hervorgehoben worden, dafs die Basen derselben hauptsächlich Natron, neben verhältnifsmäfsig geringen Mengen von Kali, Ammoniak, Magnesia etc. sind. Bei der Bestimmung der Aschenmenge erhält man daher sehr wechselnde Zahlen, das Ammoniak verflüchtigt

sich und auch im Falle man mit Schwefelsäure sättigt, läfst sich aus der Menge des Rückstandes kein Schlufs auf die Menge der Basis machen. Durch eine sorgfältige Analyse der Asche liefse sich zwar diesem Uebelstande abhelfen, aber der Aschengehalt ist so gering, dafs dazu beträchtlichere Mengen von Galle gehörten, als mir zu Gebote stand. Eine einfache Methode gestattet indessen auch hier, wenn auch mit wenigem Verlust an Substanz, die Galle in ein Salz von einer einzigen Basis zu verwandeln. Löst man nämlich die durch Alkohol und Aether von den übrigen Beimengungen befreite Galle in möglichst wenig Wasser auf und bringt eine concentrirte Lösung von Kalihydrat in der Kälte hinzu, so scheidet sich fast sämmtliche organische Substanz, verbunden mit Kali, in der Form von Flocken ab, die man auf dem Filter sammeln und mit Kalilauge auswaschen kann. Den ausgepreſsten Rückstand löst man in absolutem Alkohol auf, leitet einen Strom von trockner Kohlensäure ein und entfernt hierdurch jeden Ueberschufs an Kali; das gelöst bleibende choleïnsaure Kali kann man durch Abdampfen, oder, wie ich vorgezogen, durch Zusatz von Aether in fester Form erhalten. Bei der Analyse des Niederschlags habe ich folgende Zahlen erhalten.

0,661 Grm., aus der Galle von Pleuronectes maximus dargestelltes und bei 120° getrocknetes Kalisalz gaben 0,1085 schwefelsaures Kali.

0,3737 Grm. derselben Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,7795 Kohlensäure und 0,2735 Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	berechnet		gefunden
C_{52}	312	56,4	56,8
H_{44}	44	8,0	8,1
N	14	„	„
O_{13}	104	„	„
S_2	32	„	„
KO	47,1	8,5	8,8
	553,1.		

Der etwas höhere Gehalt an Kohlenstoff und Kali zeigt die Gegenwart einer geringen Menge von cholsaurem Kali an.

Bei den übrigen Fischgallen habe ich mich mit der Analyse der Galle, so wie sie durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether erhalten wird, begnügt. Sie wurden bei 120—130° getrocknet :

Gadus Morrhua.

0,4250 Grm. hinterliefsen 0,0535 Asche = 12,6 pC.; nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure geglüht 0,0615 = 14,5 pC. Die Asche enthielt sehr viel Kali.

0,833 Grm. gaben nach dem Verbrennen mit Kalihydrat und Salpeter 0,344 schwefelsauren Baryt, entsprechend 5,66 pC. Schwefel.

0,3525 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,7250 Kohlensäure und 0,2560 Wasser.

Pleuronectes maximus.

0,7970 Grm. hinterliefsen 0,1160 Asche = 14,6 pC. und nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure 0,1365 = 17,1 pC., worin sehr viel Kali.

1,018 Grm. gaben 0,438 schwefels. Baryt = 5,91 pC. Schwefel.

0,3844 Grm. gaben 0,7925 Kohlensäure und 0,2760 Wasser.

Esox lucius.

0,780 Grm. hinterliefsen 0,0920 Asche = 11,8 pC. und nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure 0,1085 = 13,9 pC.

0,5175 Grm. gaben 0,2180 schwefels. Baryt = 5,77 pC. Schwefel.

0,3030 Grm. gaben 0,6595 Kohlensäure und 0,2255 Wasser.

Perca fluviatilis.

0,5500 Grm. hinterliefsen 0,0630 Asche = 11,4 pC., nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure 0,0773 = 14,05 pC.

0,4375 Grm. gaben 0,1916 schwefels. Baryt = 5,99 pC. Schwefel.

Zusammenstellung der Resultate :

	Gadus Morrhua	Pleuronectes maximus	Esox lucius	Perca fluviatilis
Kohlenstoff	56,1	56,2	59,4	»
Wasserstoff	8,1	8,0	8,3	»
Stickstoff	»	»	»	»
Sauerstoff	»	»	»	»
Schwefel	5,66	5,91	5,77	5,99
Asche	12,6	14,6	11,8	11,4
Schwefels. Salze	14,5	17,1	13,9	14,1.

Zur Vergleichung setze ich die theoretische Zusammensetzung des choleïnsauren Kali's und Natrons neben die des cholsauren Kali's und Natrons.

	Choleïnsaures		Cholsaures	
	Kali	Natron	Kali	Natron
Kohlenstoff	56,4	58,1	62,0	64,1
Wasserstoff	8,0	8,2	8,3	8,6
Stickstoff	2,5	2,6	2,8	2,9
Sauerstoff	18,8	19,3	17,5	18,0
Schwefel	5,8	6,0	»	»
Basis	8,5	5,8	9,4	6.4
	100,0	100,0	100,0	100,0.

Diese Salze hinterlassen nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure an Asche :

15,7	13,2	17,3	14,6.

Bei Vergleichung dieser Zusammenstellung mit den durch die Analyse gefundenen Zahlen ergiebt sich, dafs das *choleïnsaure Kali* der überwiegende Bestandtheil der beiden ersten Gallen ist, dafs dagegen die beiden letzten Gallen verhältnifsmäfsig mehr *Natron* enthalten, welches bei der Galle von Esox lucius zum Theil mit Cholsäure verbunden ist.

In der That gab die Asche der beiden ersten Gallen in wässeriger Lösung einen so bedeutenden Niederschlag mit Platinchlorid, wie ihn nur eine gleiche Menge eines Kalisalzes liefern konnte. Es mufs gewifs auffallen, dafs diese Seefische, welche

in einem an Natron so reichen Medium leben, vorzugsweise Kali in der Galle enthalten, während die Galle vom Ochsen, einem Thiere, dessen Nahrung vorzugsweise Kali enthält, nur Spuren von Kali neben vielem Natron nach dem Verbrennen zeigt.

Hundegalle.

Die Galle des Hundes zeigt von den im Vorhergehenden beschriebenen Gallen keine wesentlichen Unterschiede. Der durch Abdampfen der frischen Galle erhaltene Rückstand löst sich gröfstentheils in Alkohol auf und durch Aether werden aus der Lösung amorphe, nur wenig gefärbte Flocken gefällt, die nach längerem Verweilen in der Flüssigkeit krystallisiren. Schneller verwandelt sich der amorphe Niederschlag in weifse Krystallnadeln, wenn man die Flüssigkeit von ihm abgiefst und von Neuem ihn mit Aether übergiefst.

Die Eigenschaften dieses Niederschlages stimmen vollkommen mit denen des choleïnsauren Natrons überein. Durch Zersetzung erhielt ich daraus *Cholalsäure* und *Taurin*, welchem keine Spur von *Glycocoll* beigemengt zu seyn schien. Die Eigenschaften der Hundegalle scheinen von der Nahrung des Thieres unabhängig zu seyn; in der That zeigte sich die Galle eines mit Fleisch gefütterten Hundes nicht verschieden von der eines mit vegetabilischer Kost ernährten.

Bei der Analyse der bei 120° getrockneten, gereinigten Galle erhielt ich folgende Zahlen :

0,5520 Grm. hinterliefsen 0,0600 Asche = 10,8 pC. und nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure 0,0743 = 13,4 pC.

0,3590 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,7660 Kohlensäure und 0,2665 Wasser.

0,5920 Grm. gaben 0,257 schwefelsauren Baryt.

Diese Zusammensetzung stimmt fast genau mit der von Schlieper *) analysirten Schlangengalle (Boa anaconda) überein; beide führen zu der Formel des choleïnsauren Natrons :

*) Diese Annalen Bd. LX, S. 109.

	Aeq.	berechnet	Hundegalle	Schlangengalle
Kohlenstoff	52	58,1	58,2	58,1
Wasserstoff	44	8,2	8,2	8,5
Stickstoff	1	2,6	„	3,4
Sauerstoff	13	19,3	„	„
Schwefel	2	6,0	5,9	6,2
Natron	1	5,8	5,8	11,5 (Asche)
		100,0.		

Schaafgalle.

Die Schaafgalle zeigt mit den vorher beschriebenen Gallen viele Uebereinstimmung; sie gab bei der Zersetzung mit Alkalien neben Cholalsäure Taurin und geringe Spuren von Glycocoll. Sie ist weit stärker gefärbt als die vorhergehenden und der in ihr enthaltene Farbstoff scheint mit dem der Ochsengalle identisch zu seyn. Da die Galle schon von Bensch *) analysirt wurde, der darin einen Schwefelgehalt von 5,7—5,3 pC. fand, so habe ich keine weiteren Bestimmungen vorgenommen. Die Zusammensetzung führt zu demselben Resultat, wie die Zersetzungsproducte, dafs nämlich diese Galle ein Gemenge von viel choleïnsaurem Natron und verhältnifsmäfsig wenig cholsaurem Natron ist.

Schweinegalle.

Die Untersuchung der Schweinegalle, welche in Gemeinschaft mit Hrn. Gundelach **) vor einiger Zeit von mir mitgetheilt wurde, hatte als Hauptbestandtheil derselben das Alkalisalz einer stickstoffhaltigen, aber schwefelfreien Säure, der *Hyocholinsäure*, kennen gelehrt, welche Säure von den in der Ochsengalle enthaltenen Säuren wesentliche Unterschiede zeigte. Die Hyocholinsäure ist in Wasser unlöslich, sie bildet mit Kalk

*) Diese Annalen Bd. LXV.

**) Ebendaselbst Bd. LXII, S. 205.

und Baryt in Wasser unlösliche oder sehr schwerlösliche Salze; ihre Alkalisalze werden aus der wässerigen Lösung durch Kochsalz, Salmiak oder schwefelsaure Alkalien beinahe vollständig abgeschieden. Durch Anwendung der letzteren Reaction gelang es uns, die Säure und ihre Salze im Zustande der Reinheit darzustellen und die Analyse führte für alle Salze zu der Formel: $C_{54} H_{43} N O_{10} + MO$, während dié Zusammensetzung der Säure dem Verhältnifs $C_{54} H_{43} N O_{10}$ entsprach. Die Zusammensetzung des *ganzen* in Alkohol löslichen und in Aether unlöslichen Theils der Schweinegalle, etwa 75 pC. des trocknen Gallenrückstandes, zeigte sich hiervon etwas abweichend; zugleich gab dieser Theil einen geringen Schwefelgehalt (0,47 pC.) zu erkennen. Nach der damals über die Constitution der Galle herrschenden Ansicht nahm man die Galle als aus einem einzigen Stoffe bestehend an (Bilin oder choleïnsaures Natron) und es liefsen sich unsere Resultate nur dann damit in Uebereinstimmung bringen, wenn der Schwefelgehalt von schwefelsauren Salzen herrührte, welche, wie der Versuch zeigte, in geringer Menge in der Schweinegalle vorhanden waren. Nachdem wir indessen jetzt zu richtigeren Ansichten über die Constitution der Galle gelangt sind und dieselbe als ein Gemenge der Alkalisalze, einer schwefelfreien und einer schwefelhaltigen Säure, kennen gelernt haben, lag der Gedanke nahe, dafs ein Theil des an und für sich schon geringen Schwefelgehalts der Schweinegalle von einem der *Choleïnsäure* entsprechenden Bestandtheil herrühre, dessen Menge im Verhältnifs zur Hyocholinsäure unbeträchtlich wäre. Ich habe diese Ansicht schon vor 1½ Jahren ausgesprochen *) und nur wenig später Versuche mitgetheilt **), wonach durch Zersetzung der Schweinegalle Taurin, oder wenigstens ein in Wasser löslicher Stoff erhalten wurde, der nach dem Verbrennen mit

*) Diese Annalen Bd. LXV, S. 36.

**) Handwörterbuch der Chemie Bd. III, S. 250.

Kali und Salpeter eine Reaction auf Schwefelsäure gab. Nichtsdestoweniger wird in den Scheik. Onderz. Vde Deel, p. 105 und 133 mit bekannter Redlichkeit und Wahrheit behauptet, dafs nach unsern Untersuchungen „*Schweinegalle keine Spur von Schwefel* enthalten solle." Dafs der *Hauptbestandtheil* der Schweinegalle, die Hyocholinsäure, keinen Schwefel enthält, ist durch unsere Versuche *bewiesen;* dafs eine *geringe Menge* eines schwefelhaltigen Stoffes darin vorkommt, hatten wir durch Schwefelbestimmungen *gezeigt* (0,47 pC. nach unseren Versuchen, nach Bensch 0,3 pC. Schwefel); dafs dieser Stoff der *Choleïnsäure* ähnlich ist, liefs sich nach den späteren Fortschritten in der Kenntnifs der Galle *vermuthen.*

Die Beziehungen, welche die Hyocholinsäure zu dem einen Bestandtheil der Ochsengalle, der *Cholsäure* nämlich, zeigt, hatte ich schon früher *) hervorgehoben. Ich hatte gefunden, dafs aus der Cholsäure durch Austreten der Elemente von Wasser eine Säure entstehe, welche jetzt den Namen *Cholonsäure* erhalten hat, die mit der Hyocholinsäure grofse Aehnlichkeit besitzt und deren Formeln um $C_2 H_2$ verschieden sind, oder welche als *homologe* Säuren betrachtet werden müssen.

Es ist nämlich :

Hyocholinsäure	$C_{54} H_{43} N O_{10}$
Cholonsäure	$C_{52} H_{41} N O_{10}$
Unterschied	$C_2 H_2$.

Nach allem dem war es wahrscheinlich, dafs auch die Hyocholinsäure eine gepaarte Glycocollverbindung sey und ich habe schon vor längerer Zeit ihre Spaltung in Glycocoll und stickstofffreie Körper mitgetheilt **). Obgleich dieses Alles dem Schreiber der Scheik. Onderz. bekannt seyn mufs, da er die angeführte Abhandlung schon vorher citirt (Scheik. Onderz. Vde Deel, p. 11), so wird doch dem holländischen Publikum

*) Diese Annalen Bd. LXV, S. 37.

**) Handwörterbuch der Chemie Bd. III, S. 250.

diese Spaltung als neue Entdeckung vorgebracht. Ich bin weit davon entfernt, mich um irgend welche Priorität zu streiten, aber ich mufs mich wundern, dafs derselbe Chemiker, der in dieser Hinsicht so empfindlich zu seyn schien, doch jetzt die Sache nicht so genau nimmt. Hätte er früher ebenso gehandelt, so würde ich sein Verfahren vollkommen billigen.

In den Scheik. Onderz. 5de Deel, p. 105—132 haben die Herren van Heijningen und Scharlée eine Abhandlung über Schweinegalle veröffentlicht, durch welche in einer Nachschrift die Redaction der Zeitschrift zu der Ansicht geleitet wird, dafs die früheren Untersuchungen der Schweinegalle mancherlei Unrichtigkeiten ergeben hätten. Inwiefern diese Ansicht begründet ist, wird sich bei einer Prüfung der zu Utrecht angestellten Versuche leicht ergeben.

Vor Allem war es die Bestimmung des Schwefelgehaltes der Schweinegalle, womit sich diese Chemiker beschäftigt haben. Die Schweinegalle wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 120° getrocknet. Derselbe enthielt unwägbare Spuren von *Schwefelsäure*. Durch Verbrennen mit Natronhydrat und Salpeter wurde der ganze in ihm enthaltene Schwefelgehalt bestimmt und folgende Resultate erhalten :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Schwefel	1,67; 1,36	1,37 1,47	0,81 0,86	1,01 0,91	1,93; 1,88.

Diese Resultate weichen zwar sehr von den früheren ab, indem Bensch *) früher constant 0,3 pC., Gundelach und ich 0,47 pC. Schwefel in der Schweinegalle gefunden hatten. Es mufs indessen hierbei erwähnt werden, dafs wir nicht den Schwefelgehalt der *ganzen* Galle bestimmten, sondern nur desjenigen Theils, der in Alkohol löslich ist und durch Aether aus der Lösung niedergeschlagen wird. Es ist daher möglich, dafs durch diese beiden Lösungsmittel ein schwefelreicher Stoff, wel-

*) Diese Annalen Bd. LXV.

cher nur in geringer Menge vorhanden zu seyn braucht, abgeschieden wurde; dafs nämlich die Menge des der Choleïnsäure entsprechenden Stoffes in der Schweinegalle so sehr wechseln sollte, ist nach den Erfahrungen, die man bis jetzt über die Zusammensetzung der Galle verschiedener Thiere kennt, wenig wahrscheinlich. Es hat sich dabei gezeigt, dafs bei derselben Thiergattung das Verhältnifs der Choleïnsäure zur Cholsäure innerhalb kleiner Grenzen schwankt. Uebereinstimmend hiermit haben van Heijningen und Scharlée in dem aus der Schweinegalle erhaltenen Bleiniederschlag einen Schwefelgehalt von 0,40 in 100 Thln. der organischen Substanz gefunden.

Dafs dieser 0,5 pC. nicht übersteigende Schwefelgehalt von einer gepaarten Taurinverbindung herrührt, habe ich *) schon vor einiger Zeit wahrscheinlich gemacht. Der durch Säuren in der Schweinegalle erzeugte Niederschlag wurde längere Zeit mit kochender Salzsäure behandelt und die Lösung eingedampft. Durch Bleioxydhydrat wurde die Salzsäure abgeschieden und das durch Schwefelwasserstoff von Blei befreite Filtrat zur Krystallisation verdampft, wobei zahlreiche prismatische Krystalle von Glycocoll sich bildeten. Die Mutterlauge, aus welcher beim Verdunsten keine deutlichen Taurinkrystalle erhalten werden konnten, gab erst nach dem Verbrennen mit Salpeter eine Reaction auf Schwefelsäure. Ich habe später noch mehrere Versuche in ähnlicher Weise angestellt, ohne indessen Taurin für sich erhalten zu können. Der obenerwähnte Rückstand, in welchem ich die Gegenwart von Taurin vermuthete, wurde mit Salzsäure und Alkohol behandelt, in der Weise, dafs ein Theil desselben ungelöst blieb, welcher, in Wasser aufgenommen, beim Verdunsten in länglichen Prismen zurückblieb, die mit Taurin Aehnlichkeit zeigten. Es war indessen noch salzsaures Glycocoll, das gleichfalls in Nadeln krystallisirt, beigemengt; nach dem Ver-

*) Handwörterbuch der Chemie Bd. III, S. 250.

brennen mit Salpeter wurde ein reichlicher Niederschlag von schwefelsaurem Baryt auf Zusatz von Chlorbarium erhalten. Die Menge des Taurins, im Falle dieses wirklich vorhanden war, wie die Schwefelreaction anzudeuten scheint, war im Verhältnifs zu der des Glycocolls zu gering, um beide durch Auflösen in salzsäurehaltigem Weingeist trennen zu können, obgleich der Unterschied in der Löslichkeit der beiden Stoffe äufserst bedeutend ist.

Van Heijningen und Scharlée haben die aus dem Bleisalz dargestellten Säuren der Schweinegalle in Alkohol gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade verdampft. Es sonderten sich hierbei neben einem Harz weifse Nadeln aus, welche die Eigenschaften des Taurins besafsen und bei der Analyse 24 pC. Schwefel gaben. Das Taurin enthält 25,6 pC. Schwefel. Wie gering die Menge des Taurins war, ergiebt sich daraus, dafs bei dieser Schwefelbestimmung nur 0,008 Grm. Substanz angewandt wurden, welche 0,014 Grm. SO_3 BaO gaben. Ich zweifle nach Allem dem nicht, dafs durch Zersetzung der Schweinegalle etwas Taurin erhalten wird, wenn auch der Beweis noch nicht streng geführt ist. Obige 8 Milligramme werfen zugleich ein eigenes Licht auf eine andere Stelle in den Scheik. Onderz. *), in der es heifst: „Der Verfasser (Strecker), der nicht weifs, dafs man Taurin aus Schweinegalle erhalten kann (Annal. d. Ch. u. Pharm. LXV, 36), *während es daraus eben so leicht, wie aus Ochsengalle* zu gewinnen ist, der Schweinegalle = Cholsäure + C_2 H_2 nennt (Annal. d. Ch. u. Pharm. LXV, 36), der an derselben Stelle Ochsengalle durch Kochen mit Salzsäure in Schweinegalle verändern will, hat von der Galle, wie mir scheint, keine Kenntnifs“ **).

*) Vde Deel, p. 84.

**) In den Scheik. Onderz. werden mir, um mich widerlegen zu können, häufig Dinge in den Mund gelegt, von welchen ich nie ein Wort gesprochen habe; ich habe nicht Lust gegen alle zahlreich

Jedenfalls scheint diese Methode zur Darstellung des Taurins aus Schweinegalle vorzuziehen, da man es nicht mit Glycocoll vermengt erhält. Die gepaarte Taurinverbindung wird nämlich schon beim Abdampfen, im Falle sie nicht mit Basen verbunden ist, zersetzt, während unter gleichen Umständen kein Glycocoll frei wird; ich habe diese Beobachtung wenigstens bei den Säuren der Ochsengalle gemacht.

Da die Formel des Taurins von der Formel des Glycocolls um $H_2 O_2 S_2$ verschieden ist, so wird man, im Falle beide in ähnlicher Verbindungsweise enthalten sind, aus der Formel der *Hyocholinsäure* die Formel der schwefelhaltigen Säure der Schweinegalle, der *Hyocholeïnsäure*, durch Zufügen von $H_2 O_2 S_2$ leicht ableiten können.

Die Formel der Hyocholinsäure scheint durch die von Gundelach *) und mir mitgetheilten Analysen festgestellt zu seyn; da wir indessen damals mit den Zersetzungsproducten der Säure uns weniger beschäftigt haben, so habe ich die Untersuchung nochmals aufgenommen. Die Hyocholinsäure läfst sich von der Hyocholeïnsäure, sowie von Farbstoff, wenn auch mit einem kleinen Verlust, durch Ausfällen des Natronsalzes aus der wässerigen Lösung durch schwefelsaures Natron befreien. Das

---

vorkommende Stellen dieser Art zu reclamiren, sondern ich will dieses Verfahren einmal characterisiren. Als Beispiel führe ich defshalb obiges an, dafs ich ein Salz, welches Natron etc. enthält, einer Säure + $C_2 H_2$ gleich gesetzt haben soll! Nicht einmal die Säure dieses Salzes, Hyocholinsäure, habe ich gleich Cholsäure + $C_2 H_2$ angenommen, da ich in ersterer 10 Aeq., in letzterer 12 Aeq. Sauerstoff gefunden hatte; dafs ich Ochsengalle in Schweinegalle verwandeln wolle! während ich nur gezeigt, dafs aus Cholsäure durch Behandlung mit Salzsäure eine Säure erhalten werde (Cholonsäure), deren Formel von der Formel der Hyocholinsäure um $C_2 H_2$ verschieden sey und welche ähnliche Eigenschaften besitze, wie diefs bei allen homologen Säuren der Fall ist.

*) Diese Annalen Bd. LXII, S. 205.

abgeschiedene Natronsalz wird in Alkohol gelöst, mit Kohle behandelt, durch Aether gefällt und hieraus die Säure durch Salzsäure abgeschieden. Ich habe die bei 130° getrocknete Säure nochmals analysirt.

0,2861 Grm. Hyocholinsäure gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,7360 Kohlensäure und 0,2450 Wasser.

Diefs stimmt mit der Formel der Hyocholinsäure: $C_{54}H_{43}NO_{10}$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	54	70,28	70,16
Wasserstoff	43	9,33	9,51
Stickstoff	1	3,04	»
Sauerstoff	10	17,35	»
		100,00.	

Die Atomgewichtsbestimmungen dieser Säure, welche von Gundelach und mir früher mitgetheilt wurden, haben zu so übereinstimmenden Resultaten geführt, dafs weitere Versuche nicht nöthig erschienen.

Van Heijningen und Scharlée haben die Hyocholinsäure nicht frei von Hyocholeïnsäure dargestellt; ihre Analysen stimmen daher auch *nicht genau* mit der Zusammensetzung der Hyocholinsäure und ihrer Salze überein; nimmt man indessen auf die Beimengung von Hyocholeïnsäure Rücksicht, deren Menge sich aus dem Schwefelgehalt bestimmen läfst, so kommen ihre Resultate der berechneten Zusammensetzung hinreichend nahe. Sie *) stellten ein Bleisalz aus der Schweinegalle dar, indem sie eine Auflösung derselben in Alkohol mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung vermischten, von dem Niederschlag abfiltrirten, durch Zusatz von mehr Alkohol den gelben Farbstoff fällten und endlich durch Abdestilliren $^2/_3$ des Alkohols entfernten, wodurch wieder etwas aus der Lösung abgeschieden wurde. Das gelöst

*) Scheik. Onderz. Vde Deel, p. 122.

gebliebene Bleisalz wurde jetzt durch Zusatz von Wasser gefällt und bei 130° getrocknet. Die Zusammensetzung desselben ist:

Kohlenstoff	56,1	55,8	56,1
Wasserstoff	7,4	7,5	7,6
Stickstoff	2,9	„	„
Sauerstoff	13,6	„	„
Schwefel	0,31	„	„
Bleioxyd	19,69	19,31	„
	100,00.		

Der Schwefelgehalt von 0,31 pC., im Falle derselbe von Hyocholeïnsäure herrührt, zeigt, dafs auf 19 Aeq. hyocholinsaures Bleioxyd 1 Aeq. hyocholeïnsaures Bleioxyd vorhanden ist. Berechnen wir hiernach die Zusammensetzung dieses Bleisalzes, indem wir die Formel der Hyocholeïnsäure zu:

$$C_{54}\ H_{43}\ N\ O_{10} + H_2\ O_2\ S_2 = C_{54}\ H_{45}\ N\ O_{12}\ S_2$$

annehmen, so erhalten wir folgende Resultate, welche ich mit der Zusammensetzung des hyocholinsauren Bleioxyds und der in den Scheik. Onderz. angenommenen Formel zusammenstelle:

	Hyocholins. Bleioxyd	19 Aeq. hyocholins. 1 „ hyocholeïns. Bleioxyd		Fellonsaures Bleioxyd (Scheik. Onderz. V, 135)	Mittel der Vers.
C_{54}	56,6	56,3	C_{54}	55,9	56,0
H_{43}	7,5	7,5	H_{42}	7,2	7,5
N	2,4	2,4	N	2,4	2,9
O_{10}	14,0	13,9	O_{11}	15,3	13,8
S	„	0,3	S	„	0,3
PbO	19,5	19,4	PbO	19,2	19,5
	100,0	100,0		100,0	100,0.

Die aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene, bei 130° getrocknete Säure gab bei der Analyse einen etwas gröfseren Schwefelgehalt (0,68—0,78 pC.), welcher wohl theilweise von etwas beigemengtem Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff herrührt. Ich stelle die gefundene Zusammensetzung mit der nach obigen Formeln berechneten zusammen:

	berechnet	*)		Fellonsäure	gefunden
C_{54}	70,2	69,7	C_{54}	69,2	69,6
H_{42}	9,3	9,3	H_{42}	9,0	9,5
N	3,0	3,0	N	3,0	4,9
O_{10}	17,5	17,5	O_{11}	18,8	„
„	„	S 0,5	„	„	0,7
	100,0			100,0.	

Die Zusammensetzung des Bleisalzes und der daraus dargestellten Säure stimmt, wie der Vergleich zeigt, möglichst genau mit derjenigen überein, welche sich für ein Gemenge von Hyocholinsäure und Hyocholeïnsäure von dem gefundenen Schwefelgehalt berechnet. In den Scheik. Onderz. wird auf den Schwefelgehalt dieses Stoffes keine Rücksicht genommen und dem Gemenge der Name *Fellonsäure* und die Formel: $C_{54}H_{42}NO_{11}$ beigelegt, woraus endlich der Schlufs gezogen wird, „dafs die Formel der *Hyocholinsäure* von Gundelach und Strecker falsch sey.“ Gestützt auf die Analyse eines Salzes und der daraus dargestellten Säure, also auf zwei Analysen eines Stoffes, der, wie der geringe Schwefelgehalt zeigt, nicht homogen, sondern ein Gemenge von wenigstens zwei Substanzen ist, glaubt man in den Scheik. Onderz. kurzer Hand die Resultate einer sorgfältigen Untersuchung beseitigen zu können, in welcher die übereinstimmenden Analysen von *sieben verschiedenen Salzen* zu derselben Formel geführt hatten. Einem *solchen* Verfahren mufs mit Entschiedenheit entgegen getreten werden, indem es der Wissenschaft zum gröfsten Nachtheil gereichen mufs, wenn es erlaubt wird, eine sorgfältige Untersuchung durch einige oberflächliche Versuche zu verdächtigen.

Zersetzungsproducte der Hyocholinsäure.

Die bis jetzt mitgetheilten Versuche über die Bestandtheile der Schweinegalle haben gezeigt, dafs zwar eine Verschiedenheit

*) Als Gemenge von Hyocholinsäure und Hyocholeïnsäure berechnet.

zwischen den Bestandtheilen derselben und denen der Ochsengalle besteht, dafs aber doch beide zu einander in naher Beziehung stehen. Dasselbe Resultat ergiebt sich aus den folgenden Versuchen, welche ich über die Zersetzung der Schweinegalle durch Säuren und Alkalien angestellt habe.

Behandlung der Hyocholinsäure mit Salzsäure. Kocht man reine Hyocholinsäure mit concentrirter Salzsäure längere Zeit, so schmilzt dieselbe und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer harzartigen Masse, die dem Ansehen nach keine Veränderung erlitten hat. Dampft man indessen die wässerige Flüssigkeit zur Trockne ein, so bleibt ein sehr geringer, krystallinischer Rückstand, ein Zeichen, dafs eine Zersetzung begonnen hat. Fährt man daher fort, die Hyocholinsäure mit öfters erneuerter Salzsäure zu kochen, so wird die harzartige Masse immer weniger flüssig und bleibt endlich nach mehrtägigem Kochen in der siedenden Flüssigkeit fast ganz fest, oder wenigstens nur etwas weich. Nach dem Erkalten läfst sich die Masse leicht pulvern und man kann durch Behandlung mit siedendem Wasser, alle darin löslichen Bestandtheile ausziehen.

Die in Wasser unlösliche, harzartige Masse zeigt, je nach der Dauer des Kochens, ein verschiedenes Verhalten und in Uebereinstimmung damit eine wechselnde Zusammensetzung. Zu Anfang ist sie sowohl in Alkohol, als in Ammoniak leicht löslich, in Aether dagegen nur wenig löslich; später nimmt ihre Löslichkeit in Alkohol ab, in Ammoniak quillt sie zu einer schleimigen, trüben Flüssigkeit auf und zuletzt wird sie von kaltem Alkohol gar nicht, von kochendem nur wenig aufgenommen, von Aether aber ziemlich reichlich. Ich habe mich mit den Zwischenproducten nicht weiter beschäftigt, da ich keine Merkmale für die Reinheit dieser Substanzen ausfindig machen konnte; den Kohlenstoffgehalt fand ich zu verschiedenen Zeitpuncten gleich 73,0 und 74,5 pC. Das Endproduct, welches dem *Dyslysin* aus der Ochsengalle entspricht, habe ich durch Auflösen

in Aether und Fällen durch Zusatz von Alkohol zu reinigen gesucht und es hierdurch wenig gefärbt erhalten. Es ist in Ammoniak ganz unlöslich; bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung wird es dagegen aufgelöst; auch nach dem Schmelzen mit Kalihydrat, wobei sich kein Ammoniak entwickelt, wird es auf Zusatz von Wasser aufgelöst.

Zur Analyse habe ich es bei 120° getrocknet.

0,3458 Grm. gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,9840 Kohlensäure und 0,3105 Wasser.

In 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	50	300	77,72	77,61
Wasserstoff	38	38	9,84	9,97
Sauerstoff	6	48	12,44	12,42
		386	100,00	100,00.

Dieser Körper steht zu dem Dyslysin der Ochsengalle wieder in demselben Verhältnifs, wie die Hyocholinsäure zu der Cholonsäure; es ist nämlich :

$$C_{48}\ H_{36}\ O_6 + C_2\ H_2 = C_{50}\ H_{38}\ O_6.$$

Dafs derselbe mit dem Dyslysin nicht identisch ist, zeigt besonders der höhere Wasserstoffgehalt. Die Entstehung desselben aus der Hyocholinsäure läfst sich auf folgende Weise darstellen :

Hyocholinsäure	C_{54}	H_{42}	N	O_{10}
	C_{50}	H_{38}		O_6
Glycocoll	C_4	H_5	N	O_4.

Die bei der Zersetzung mit Salzsäure beobachteten Erscheinungen zeigen indessen, dafs nicht unmittelbar die Hyocholinsäure in Glycocoll und Dyslysin zerfällt; vermuthlich entstehen zuerst noch stickstofffreie Zwischenproducte, welche 1 oder mehrere Aequivalente Wasser mehr enthalten.

Das bei dieser Zersetzung abgeschiedene Glycocoll bleibt in Verbindung mit Salzsäure in der sauren Flüssigkeit gelöst

und wird durch Abdampfen derselben als braun gefärbte Krystallmasse erhalten. Man löst diese in Wasser auf, behandelt sie kochend mit Bleioxydhydrat und entfernt aus der filtrirten Lösung das Blei durch Schwefelwasserstoff, worauf beim Verdunsten prismatische Krystalle von Glycocoll erhalten werden. Die Identität des auf diese Weise erhaltenen Stoffes mit Glycocoll zeigen folgende Bestimmungen :

Die lufttrockenen Krystalle verloren bei 100° nicht an Gewicht.

0,2992 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,3490 Kohlensäure und 0,1805 Wasser.

In 100 Theilen :

	Theorie	Versuch
C_4	32,0	31,8
H_5	6,7	6,7
N	18,7	„
O_4	42,6	„
	100,0.	

Die durch Kochen mit Kupferoxyd erhaltene blaue Lösung schied auf Zusatz von Alkokol blaue Nadeln aus, welche die Eigenschaften von Glycocoll-Kupferoxyd besafsen. Die Verbindung wurde bei 100° getrocknet, wobei sie Wasser verlor und gab hierauf beim Verbrennen von :

0,3360 Grm. Substanz 0,1250 Kupferoxyd oder 37,2 pC.

Die Formel des bei 100° getrockneten Glycocoll-Kupferoxyds ist nach Horsford : $C_4\ H_4\ NO_3$, CuO, und diese verlangt 27,6 pC. Kupferoxyd.

Zersetzung der Hyocholinsäure durch Alkalien. Löst man Hyocholinsäure in verdünnter Kalilauge auf und kocht die Lösung, so beobachtet man keine Veränderung, bis durch Verdampfen von Wasser die Lauge concentrirter geworden ist, worauf das hyocholinsaure Kali auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich wieder gröfstentheils unverändert abscheidet. Ersetzt

man von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser, am einfachsten, indem man es in einer aufwärts gebogenen Röhre condensirt und zurücktropfen läfst und erhält die Flüssigkeit 24 Stunden lang im Sieden, so zeigt der auf Zusatz von Salzsäure abgeschiedene harzartige Stoff von der Hyocholinsäure wesentlich verschiedene Eigenschaften. Nach dem Auswaschen mit Wasser löst man denselben in Aether auf, worin er sich in ziemlich grofser Menge löst und erhält ihn beim langsamen Verdunsten in einem bedeckten hohen Gefäfs in weifsen, rundlichen Krystallen von der Gröfse eines Stecknadelkopfs wieder. Ich bezeichne diesen Körper mit dem Namen *Hyocholalsäure*. Diese Säure besitzt folgende Eigenschaften. In Alkohol löst sie sich in reichlicher Menge, weniger leicht in Aether. In Wasser ist sie nur sehr unbedeutend löslich. Die alkoholische Lösung hinterläfst sie beim Verdunsten als amorphe Masse; durch Wasserzusatz wird sie aus verdünnter alkoholischer Lösung zuweilen in kleinen Krystallen erhalten, die unter dem Mikroscop als sechsseitige Tafeln erscheinen. Besonders leicht erhält man bei Gegenwart von etwas Aether derartige Krystalle. Im Allgemeinen besitzt diese Säure nur geringe Neigung zu krystallisiren und wird weit leichter in der amorphen Modification erhalten, als in der krystallinischen, wodurch sie sich von der Cholalsäure wesentlich unterscheidet.

In verdünnten Lösungen von Kalihydrat, Ammoniak oder kohlensauren Alkalien löst sich die Säure leicht auf; durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Kalihydrat oder kohlensaurem Kali wird das Kalisalz wieder abgeschieden.

Die Lösung der Hyocholalsäure in Ammoniak giebt mit Kalk- und Barytsalzen, sowie mit fast allen Lösungen der schweren Metalloxyde flockige Niederschläge.

Zur Analyse wurde die Hyocholalsäure bei 120° getrocknet.

I. 0,2601 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,7115 Kohlensäure und 0,2425 Wasser.

II. 0,3098 Grm. gaben 0,2800 Wasser.
III. 0,3098 „ „ 0,8415 Kohlensäure u. 0,2790 Wasser.
IV. 0,3040 „ „ 0,8270 „ „ 0,2745 „

In 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	50	300	74,25	74,5	„	74,1	74,2
Wasserstoff	40	40	9,90	10,3	9,9	10,0	10,0
Sauerstoff	8	64	15,85	„	„	„	„
		404	100,00.				

Das *Barytsalz* der Säure wurde durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Fällen mit Chlorbarium dargestellt. Der flockige Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und in Alkohol gelöst, und aus der Lösung durch Abdampfen wieder gewonnen. Dieses Barytsalz ist in Wasser schwerlöslich; die wässerige Lösung zeigt einen stark bitteren Geschmack; sie wird durch Säuren, sowie durch essigsaures Bleioxyd gefällt.

Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate :

I. 0,628 Grm., bei 220° getrocknet, hinterliefsen beim Verbrennen 0,1300 kohlensauren Baryt.

0,3858 Grm. desselben Salzes gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,8810 Kohlensäure und 0,2935 Wasser.

II. 0,2664 Grm. bei 160° getrocknetes Barytsalz einer anderen Darstellung gaben 0,6080 Kohlensäure und 0,2020 Wasser.

III. 0,3080 Grm. gaben 0,7035 Kohlensäure u. 0,2340 Wasser.

In 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden I.	III.	IV.
Kohlenstoff	50	300	62,43	62,3	62,2	62,3
Wasserstoff	40	40	8,32	8,4	8,4	8,4
Sauerstoff	8	64	13,33	„	„	„
Baryt	1	76,5	15,92	15,9	„	„
		480,5	100,00.			

Dieses Salz besitzt daher die Formel: C_{50} H_{40} O_8 + BaO, wonach es scheint, als habe die Hyocholalsäure Baryt aufgenommen, ohne dafs eine äquivalente Menge von Wasser ausgetreten sey. Man wird sich erinnern, dafs dasselbe Verhalten bei sämmtlichen hyocholinsauren Salzen beobachtet wurde. Ich habe einige Versuche angestellt, in der Absicht, die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob diese Säuren sich ohne Ausscheidung von Wasser mit Basen verbinden, oder ob diese Salze 1 Aeq. Krystallwasser enthalten, wie Gerhardt annimmt.

Der bei 160° getrocknete hyocholalsaure Baryt verliert bei 180° an Gewicht, ohne seine Form oder seine Farbe zu ändern. Einige oberflächliche Versuche schienen mir zu zeigen, dafs die Hyocholalsäure hierbei keine Aenderung erlitten hatte; doch hatte ich nicht genug Material, um diesen Punct genauer zu untersuchen.

I. 0,4045 Grm. bei 160° getrocknetes Barytsalz verloren bei 180° 0,0075 Grm. = 1,8 pC. Wasser.

II. 1,307 Grm. bei 130° getrocknetes Barytsalz verloren bei 200° 0,018 Grm. = 1,4 pC. Wasser.

Im Falle ein Aeq. hyocholalsaurer Baryt C_{50} H_{40} O_8, BaO 1 Aeq. Wasser verliert, mufs die Gewichtsabnahme 1,8 pC. betragen.

Das bei 200° getrocknete Barytsalz gab bei der Analyse:

0,6305 Grm. hinterliefsen nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure 0,1530 schwefelsauren Baryt.

0,2812 Grm. gaben 0,6510 Kohlensäure und 0,2165 Wasser.

In 100 Theilen:

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	50	300	63,6	63,1
Wasserstoff	39	39	8,3	8,5
Sauerstoff	9	56	11,9	»
Baryt	1	76,5	16,2	15,9
		471,5	100,0.	

Die Formel des trocknen hyocholalsauren Baryts scheint hiernach : C_{50} H_{39} O_9, BaO zu seyn.

Wenn wir hiernach die Formel der *Hyocholalsäure* als festgestellt betrachten dürfen, so mufs die Spaltung der Hyocholinsäure in Glycocoll und Hyocholalsäure durch folgende Formeln dargestellt werden :

Hyocholinsäure	C_{54}	H_{43}	N	O_{10}
Hyocholalsäure	C_{50}	H_{40}		O_8
	C_4	H_3	N	O_2
+ 2 Aeq. Wasser		H_2		O_2
Glycocoll	C_4	H_5	N	O_4.

Wie man sieht, treten auch hierbei, wie bei der Zersetzung der Cholsäure und Hippursäure, 2 Aeq. Wasser ein, und ich betrachte diese Uebereinstimmung als einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der angeführten Formeln.

Die im Vorhergehenden mitgetheilten Versuche führen zu dem Resultate, dafs die Galle der meisten Thiere im Wesentlichen dieselben Bestandtheile enthält und dafs der Unterschied hauptsächlich in dem Verhältnifs der schwefelhaltigen und der schwefelfreien Substanz begründet ist. Wie die Untersuchung der Galle des mit Fleisch, sowie des mit vegetabilischer Kost gefütterten Hundes zeigte, hat die Verschiedenheit der Nahrung keinen bemerklichen Einflufs auf die Zusammensetzung der Galle desselben Thieres. Dafs die Verschiedenheit in dem Mischungsverhältnifs der beiden Hauptbestandtheile der Galle in verschiedenen Thiergattungen von einem Unterschied in der Nahrung nicht hergeleitet werden kann, zeigt die Vergleichung der Ochsengalle und der Schaafgalle. Das Verhältnifs der zwei Hauptbestandtheile in letzterer Galle nähert sich weit mehr dem Verhältnifs, welches wir bei der Schlangengalle und den Seefischen gefunden haben, als dem der Ochsengalle.

In hohem Grade überraschend mufs es daher erscheinen, in der Schweinegalle Bestandtheile aufzufinden, welche verschieden

sind von denjenigen, welche wir bei den übrigen Thieren beobachtet haben. Die Beziehungen, welche zwischen den Bestandtheilen der Schweinegalle und der Ochsengalle bestehen, habe ich sattsam hervorgehoben und beschränke mich darauf, die Aufmerksamkeit der Naturforscher auf diesen Gegenstand zu lenken. Die geringe Anzahl von Thieren, deren Galle bis jetzt einer genaueren Untersuchung unterworfen wurde, läfst es wahrscheinlich erscheinen, dafs die Schweinegalle nicht ganz vereinzelt dastehen wird, sondern dafs auch bei anderen Thieren sich ähnliche Verhältnisse zeigen werden. Besonders interessant wäre es für mich gewesen, die Menschengalle zu untersuchen, bei der sich eine gewisse Aehnlichkeit mit der Schweinegalle vermuthen liefs, aber leider konnte ich mir dieselbe nicht unzersetzt und von gesunden Individuen verschaffen.

Abgesehen von dem in Alkohol löslichen und in Aether unlöslichen Theil, welcher bei allen untersuchten Gallen über 75 pC. des trocknen Gallenrückstandes ausmachte, habe ich mich mit den übrigen in kleiner Menge vorkommenden Bestandtheilen nicht näher beschäftigt, sondern nur das Vorkommen von Gallenschleim, Cholsterin und Fett bei sämmtlichen Gallen beobachtet.

Die Schweinegalle enthält aufser diesen Stoffen einen merkwürdigen Körper in geringer Menge, den man auf folgende Weise darin erhält. Fällt man frische Schweinegalle mit verdünnter Salzsäure, so bleibt nur ein verschwindend kleiner Theil von organischer Substanz gelöst und es scheidet sich eine anfangs weiche und schleimige, später mehr pulverige, hochgelbe Masse aus. Dieselbe wurde mit Wasser ausgewaschen und mit concentrirter Salzsäure längere Zeit gekocht. Sie nahm hierbei eine tiefgrüne Farbe an und wurde zuletzt hart und zerreiblich; fein gepulvert wurde sie wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die abgegossene Salzsäure und die übrigen durch Auskochen erhaltenen wässerigen Flüssigkeiten wurden zusammen verdampft, wobei sie einen dunkel gefärbten Rückstand hinterliefsen, der gröfstentheils aus

salzsaurem Glycocoll bestand. Er wurde in Wasser gelöst, mit Bleioxydhydrat gekocht, so lange noch Ammoniak wegging und aus der filtrirten Lösung das Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, wodurch eine fast gar nicht gefärbte Flüssigkeit erhalten wurde. Ich setzte Schwefelsäure hinzu und verdampfte im Wasserbade; der Rückstand wurde in absolutem Alkohol aufgenommen, wodurch schwefelsaures Glycocoll und geringe Spuren von schwefelsaurem Natron ungelöst zurückblieben. Auf Zusatz von Platinchlorid und Salzsäure entstand in dieser Lösung ein hellgelber, flockiger Niederschlag, der in Wasser sich leicht löste und beim Abdampfen in Nadeln krystallisirte. Durch Zusatz von Alkohol wurde er aus der wässerigen Lösung wieder gefällt. Der mit Platinchlorid verbundene Stoff stellt eine starke organische Basis dar, welche geröthetes Lackmuspapier bläut; ihre Salze sind sämmtlich sehr löslich in Wasser, sowie gröfstentheils in Alkohol. Die Basis selbst habe ich durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff von Platin getrennt, durch Abdampfen mit Schwefelsäure als schwefelsaures Salz erhalten, welches nochmals in absolutem Alkohol gelöst, worauf durch kohlensauren Baryt die Schwefelsäure abgeschieden wurde. Bei sehr starker Concentration der Lösung erhielt ich undeutliche Krystalle, welche auf dem Platinblech vollständig verbrannten, eine alkalische Reaction besafsen und auf Zusatz von Salzsäure Kohlensäure entwickelten. Nach dem Verbrennen mit Kali und Salpeter, wobei sich Ammoniak entwickelte, gaben sie auf Zusatz von Barytlösung einen starken Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Die Basis ist hiernach fähig, sich mit Kohlensäure zu vereinigen; sie enthält Schwefel unter ihren Bestandtheilen, der durch Bleioxyd nicht angezeigt wird und bietet in dieser Hinsicht grofses Interesse dar. Leider wird sie nur in so geringer Menge erhalten, dafs ihre genauere Untersuchung mir bis jetzt unmöglich war.

Ueber die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Vegetabilien, als die Quellen von künstlichen Alkaloïden;

von Dr. *John Stenhouse.*

(Gelesen vor der „Royal Society of London" den 21. Juni 1849.)

I. Theil.

Es giebt wenige Zweige in der organischen Chemie, welche während der letzten sechs oder sieben Jahre die Aufmerksamkeit der Forscher mehr auf sich gezogen haben, als die künstliche Darstellung von Alkaloïden. Man braucht sich darüber vielleicht nicht zu wundern, wenn man sich erinnert, welches Interesse diese Klasse von Körpern darbietet, sowohl in Beziehung auf ihre bestimmten chemischen Eigenschaften, als auch auf die medicinische Wichtigkeit, die Einige derselben besitzen. Alle Versuche, die natürlichen Alkaloïde, als Chinin, Cinchonin, Strychnin etc. auf künstlichem Wege darzustellen, sind bisher mifslungen, während es auf der andern Seite dem Chemiker wirklich geglückt ist, eine beträchtliche Anzahl von wahren Alkaloïden, ganz analog mit denen, die in der Natur vorkommen, durch verschiedene Processe künstlich zu bereiten. Mehrere dieser künstlichen Alkaloïde, als Chinolin, Narcogenin, Cotarnin etc. erhält man aus den natürlichen Alkaloïden durch Behandlung derselben mit gewissen Reagentien. — Eine zweite Gruppe, zu welcher das Furfurin, Thiosinammin etc. gehört, erhält man beim Zusammenbringen von Ammoniak mit einigen der ätherischen Oele, z. B. Senföl. — Eine dritte sehr zahlreiche Gruppe, enthaltend Nitranilin, Toluidin, Cumidin etc. wird hervorgebracht durch die reducirende Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium auf stickstoffhaltige Verbindungen, welche man durch Behandlung gewisser Kohlenwasserstoffe mit Salpe-

tersäure erhalten hat. Ich schliefse diese Aufzählung mit der Erwähnung einer vierten sehr wichtigen Gruppe, welcher das Anilin, Picolin, Petinin etc. angehört, welche man erhält bei der Destillation von Steinkohle oder von thierischen Substanzen, z. B. bei der Bereitung von Knochenöl und thierischer Kohle. Es ist diese letzte Gruppe, auf welche die gegenwärtige Notiz sich bezieht.

Es ist einigermafsen auffallend, dafs nach der Auffindung so vieler anderer Quellen für diese Alkaloïde, bis jetzt, so viel ich weifs, noch kein Versuch gemacht worden ist, sich solche aus den stark stickstoffhaltigen Principien zu verschaffen, welche unter den Namen vegetabilisches Albumin, Fibrin, Caseïn etc. sich in allen Pflanzen und oft in sehr beträchtlicher Menge finden. Diese Bestandtheile sind bekanntlich fast eben so reich an Stickstoff, als die correspondirenden animalischen Verbindungen; sie enthalten im Durchschnitt ungefähr 15 pC. von diesem Elemente. — Die Vernachlässigung dieser Substanzen durch die Chemiker wird um so auffallender, wenn man sich erinnert, dafs unter den bekannten Quellen für die künstlichen Alkaloïde sich die Steinkohle als Eine der productivsten gezeigt und in der That aufser Ammoniak vier andere Basen, nämlich: Chinolin, Anilin, Picolin und Pyrrol geliefert hat, während sie wahrscheinlich noch mehrere andere enthält, die bisher der Beobachtung entgangen sind. Nun ist aber die Steinkohle der allgemeinen Annahme gemäfs ausschliefslich vegetabilischen Ursprungs, bestehend aus den Ueberbleibseln verschiedener Vegetabilien, welche im Zustande von faulender Gährung unter einem aufserordentlich starken Drucke seit undenklichen Zeiten im Innern der Erde gelegen haben. — Beim Nachdenken über die wahrscheinlichen Quellen der organischen Basen in Steinkohle schien es mir daher evident, dafs sie ihre Entstehung nicht haben konnten von der Holzfaser und den andern nicht stickstoffhaltigen vegetabilischen Materien, aus denen die Kohle hauptsächlich gebildet ist,

sondern dafs sie von den oben angeführten stickstoffhaltigen Principien, die in den Pflanzen der Kohlenstrata enthalten waren, herzuleiten sind. Von den starken Agentien, welchen die Steinkohle unterworfen war, scheint es wahrscheinlich, dafs ein grofser Theil des ursprünglich in den Vegetabilien enthaltenen Stickstoffs der Kohle entzogen und daher die sofort daraus zu erhaltende Menge von Basen vermindert worden seyn mufs. Man hat also alle Ursache vorauszusetzen, dafs man durch Einwirkung auf die stickstoffhaltigen Bestandtheile jetzt lebender Pflanzen, dieselben organischen Basen, die aus Steinkohle erhalten, oder auf alle Fälle eine Reihe analoger Basen in verhältnifsmäfsig gröfserer Quantität erhalten werde. — Aus dem Folgenden wird hervorgehen, dafs letztere Erwartung nicht fehlgeschlagen ist. — Es ist ungemein schwer, reines vegetabilisches Albumin, Fibrin oder Caseïn in beträchtlicher Quantität zu erhalten, und obgleich mehrere Chemiker diesem Gegenstande ihre Aufmerksamkeit gewidmet haben, so ist es doch immer noch zweifelhaft, ob überhaupt Eine dieser Substanzen in völlig reinem Zustande erhalten worden ist, da keine derselben krystallisirbar ist. Anstatt daher die Reinigung dieser Substanzen zu versuchen, begnügte ich mich damit, solche Pflanzentheile, — hauptsächlich Saamen, — zu wählen, welche jene Principien in gröfster Menge enthalten.

Den ersten Versuch machte ich mit den Samen der gewöhnlichen Bohne (Phaseolus communis). Sie enthalten ungefähr 20,8 pC. Caseïn und 1,35 pC. Albumin, und im Ganzen etwas mehr als 22 pC. stickstoffhaltige Materie. Die Bohnen wurden in gufseisernen Cylindern von etwa drei Fufs Höhe und acht Zoll Durchmesser der trockenen Destillation unterworfen. Die Destillationsproducte wurden mittelst eines grofsen Liebig'schen Kühlapparates condensirt. Es entwickelte sich eine grofse Menge eines brennbaren, nicht condensirbaren Gases von äufserst unangenehmem Geruch. Die übergehende Flüssigkeit war sehr

stark alkalisch, so dafs es ungefähr ein Drittel gewöhnliche Salzsäure erforderte, um sie zu sättigen. Das Destillat hatte alle Aehnlichkeit mit den Destillationsproducten von Knochen, Fleisch und andern animalischen Substanzen und enthielt unter Anderem Aceton, Holzgeist, Essigsäure, empyreumatische Oele, Theer, sehr viel Ammoniak und mehrere organische Basen. Das rohe Product wurde mit einem beträchtlichen Ueberschusse von Salzsäure behandelt und die klare Flüssigkeit, nachdem sich der Theer zu Boden gesetzt, abgegossen. Der theerige Rückstand wurde noch mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die verschiedenen Auszüge vermischt und für einige Stunden in einer Kupferpfanne, oder besser in einer emaillirten eisernen Pfanne gekocht. Aceton, Holzgeist und ein grofser Theil der neutralen und sauren empyreumatischen Oele wurden auf diese Weise verflüchtigt, oder durch Verharzung abgeschieden. Die saure Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten durch gestofsene Holzkohlen filtrirt, welche die harzige Materie gröfstentheils zurückhielten und dann in einem grofsen Destillirapparate mit Kalk oder Soda übersättigt der Destillation unterworfen. Beim Erwärmen und wenn die Flüssigkeit zu kochen begann, entwickelte sich sogleich eine grofse Menge Ammoniak; eine Quantität von öligen Basen zeigte sich auf der Oberfläche der ammoniakalischen Flüssigkeit, die im Verlaufe der Destillation sich vermehrte. Da der erste Theil der übergehenden Flüssigkeit am reichhaltigsten war, so wurde derselbe besonders gesammelt; das später Uebergehende bestand hauptsächlich aus einer wässerigen Lösung der Basen und enthielt nur wenig abgeschiedenes Oel. Die Destillation wurde jedoch so lange fortgesetzt, als das Destillat noch alkalisch reagirte. Das Oelgemisch, welches sich auf der Oberfläche der ersten Portion gesammelt hatte, wurde mittelst einer Pipette abgenommen und in Salzsäure gelöst, wobei das darin enthaltene neutrale Oel ungelöst zurückblieb und sofort mittelst Filtration durch ein angefeuchtetes Filter sich trennen

liefs. Das Filtrat wurde sodann mit kohlensaurem Natron übersättigt und in einer grofsen Glasretorte rectificirt. Man fand es vortheilhaft, hierbei einen grofsen Ueberschufs von Alkali zu verwenden, da diese Basen viel leichter in Wasser löslich sind, als in alkalischen Flüssigkeiten und daher leichter überdestillirt, nachdem sie durch das Alkali abgeschieden worden. Die in der Vorlage enthaltenen basischen Oele wurden wie vorher mittelst einer Pipette von der ammoniakalischen Flüssigkeit getrennt und in passenden Flaschen aufbewahrt. Die schwach alkalischen Flüssigkeiten der vorigen Destillation, aus denen sich kein Oel mehr abschied, wurden wieder mit Salzsäure gesättigt und durch Abdampfen bei gelinder Wärme concentrirt. Durch zu lange fortgesetztes Kochen dieser Flüssigkeiten hat man immer einen bedeutenden Verlust von Alkali, wovon sich ein Theil oxydirt und als ein dunkel gefärbtes Harz abscheidet, daher das Abdampfen nur im Falle der Noth zu empfehlen ist. Die erhaltenen basischen Oele rectificirte man wiederholt mit Wasser, wobei noch ein Antheil von harziger Materie abgeschieden wurde. — Um sie von dem noch anhängenden Ammoniak zu befreien, wurden sie wiederholt mit starker Kalilauge geschüttelt und mittelst eines Trichters von der ammoniakhaltigen Kalilauge getrennt. Mit dieser Operation, welche so lange fortgesetzt wurde, bis die Oele völlig frei von Ammoniak erhalten wurden, ist immer ein Verlust verbunden, welcher jedoch nicht zu vermeiden ist. Der nächste Schritt bestand darin, die Basen von dem aufgelösten Wasser zu befreien, wovon sie beinahe die Hälfte ihres Volumens enthielten. Man erreichte diesen Zweck, indem man sie mit geschmolzenem kaustischem Kali zusammenbrachte und unter häufigem Schütteln mehrere Tage damit in Berührung liefs. Um gewifs zu seyn, sie völlig von Wasser befreit zu haben, wurden sie mit neuen Quantitäten trockenen Kali's zusammengebracht, bis das letztere nach langem Stehen sich nicht im mindesten mehr befeuchtete. Die klare

Flüssigkeit wurde nun abgegossen und vorsichtig rectificirt. Die ersten zwei Drittheile, welche überdestillirten, bestanden aus einem farblosen durchsichtigen Oele. Die letzten Portionen, welche bei höherer Temperatur überkamen, waren hauptsächlich gegen das Ende der Destillation etwas gelb gefärbt. Die farblosen und gefärbten Destillate wurden daher getrennt aufbewahrt. Durch wiederholte Rectificationen wurden jedoch auch die letzteren völlig farblos erhalten. — Da das bedeutende Variiren des Kochpunktes deutlich genug zeigte, dafs man es mit einem Gemisch von Basen zu thun hatte, so wurden verschiedene Versuche gemacht, sie mit Hülfe von fractionirter Destillation zu trennen. Es wurde daher durch den Tubulus der Retorte ein Thermometer in die Flüssigkeit eingetaucht und mittelst eines durchbohrten Korks befestigt. Bei 108° C. begann die Flüssigkeit zu kochen und eine sehr kleine Menge eines durchsichtigen farblosen Oeles destillirte über, welches man für sich sammelte. Der Thermometer stieg nun schnell bis auf 120° C. und von da bis zu 130° C., und von diesen beiden Punkten wurden kleine Portionen gesammelt. Zwischen 150 und 155° C. blieb der Kochpunkt ziemlich lange constant, wobei eine beträchtliche Quantität von Oel überdestillirte; ungefähr eine gleiche Menge wurde zwischen 160 und 165° C. gesammelt. Die Kochpunkte der letztübergehenden Portionen stellten sich zwischen 165 und 220° C. Die Producte dieser verschiedenen Destillationen wurden wieder von Neuem rectificirt und man erhielt auf diese Weise Oele, deren Kochpunkte näher mit jenen correspondirten, bei welchen während der ersten Destillationen der Thermometer am längsten stationär geblieben war.

Obgleich diese verschiedenen Basen in ihren Kochpunkten eine so bedeutende Differenz zeigten, so waren sie doch in ihrem übrigen Verhalten sehr ähnlich. Sie sind farblose durchsichtige Oele, mit stark Licht brechenden Eigenschaften, leichter als Wasser und besitzen den eigenthümlichen, stechenden, leicht

aromatischen Geruch, der für diese Klasse von Verbindungen charakteristisch ist. Der Geruch hängt den Händen und Kleidern sehr lange an und ist bei den flüchtigeren Basen stärker und mehr stechend. Ihr Geschmack ist brennend, im verdünnten Zustande nicht unangenehm, an Pfeffermünzöl erinnernd. Die Basen, welche bei niedriger Temperatur überdestillirten, sind ziemlich löslich in Wasser und jedenfalls löslicher, als jene mit höheren Kochpunkten. Sie lösen sich alle in jedem Verhältnisse in Alkohol und Aether und zeigen sehr starke alkalische Reaction mit Curcuma- und geröthetem Lackmuspapier. Ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab darüber gehalten verursachte reichliche weifse Nebel. Sie neutralisiren die Säuren vollkommen und bilden meistens krystallisirbare Salze und ebenso krystallinische Doppelverbindungen mit den Chloriden von Platin, Gold und Quecksilber, welche ungefähr ebenso löslich sind in Wasser, wie die correspondirenden Ammoniakverbindungen. Einige der Platinsalze krystallisirten in schönen vierseitigen Prismen. Die Salze der Basen mit höherem Kochpunkte waren jedoch häufig mit einem braunen Harze verunreinigt und krystallisirten nur unvollkommen. Dasselbe war der Fall mit den Goldsalzen. Sie fällen ebenso wie Ammoniak, Eisen- und Kupferoxydsalze und die Niederschläge der letzteren lösen sich im Ueberschusse mit schöner blauer Farbe. Sie wurden in verschlossenen Gläsern aufbewahrt, welche übrigens ziemlich häufig geöffnet wurden; nichtsdestoweniger erhielten sie sich durchsichtig und farblos; wenn sie jedoch für einige Zeit dem Lichte ausgesetzt waren, so nahmen die Basen mit höherem Kochpunkte nach und nach eine stark gelbe Färbung an. Die Basen sind sehr leicht oxydirbar. Werden sie mit Salpetersäure behandelt, so verwandeln sie sich schnell in gelbgefärbte Harze, ohne jedoch Pikrinsalpetersäure zu bilden. Mit Bleichkalk zusammengebracht, verwandelten sie sich ebenfalls in braune Harze, wobei jedoch nicht eine Spur von Anilin nachgewiesen wer-

Formel von Nicotin ist : C_{10} H_8 N. — Der Kochpunkt der neuen Base ist höher als der von Picolin und ihre Löslichkeit in Wasser ist viel geringer als die des letzteren. Dr. Anderson bemerkt über Picolin, dafs es sich in jedem Verhältnifs in Wasser löst; die neue Base erfordert zum wenigsten 6—7 Theile Wasser zur Lösung. Sie ist leichter als Wasser. Der Geruch ist eigenthümlich leicht aromatisch. — Der Geschmack brennend und etwas ähnlich dem Pfeffermünzöl. In Alkohol und Aether löst sie sich in jedem Verhältnifs. In verschlossenen, dem Lichte nicht ausgesetzten Gefäfsen erhielt sie sich völlig farblos. Beim Erhitzen entzündet sie sich schnell und brennt mit heller rufsender Flamme.

Um eine annähernde Vorstellung zu bekommen von der procentischen Zusammensetzung der anderen Basen, von welchen eine begleitet war, wurden drei der verschiedenen andern Destillate der Analyse unterworfen :

I. 0,2632 Grm. der Base (oder wahrscheinlich einer Mischung von Basen) kochend zwischen 160—165° C. gaben 0,715 Kohlensäure und 0,191 Wasser.

II. 0,239 Grm. einer Flüssigkeit kochend zwischen 165 und 170° C. gaben 0,661 Kohlensäure und 0,1835 Wasser.

III. 0,197 Grm. kochend zwischen 200 und 210° C. gaben 0,547 Kohlensäure und 0,155 Wasser.

	I.	II.	III.
C	74,08	75,42	75,63
H	8,06	8,52	8,73.

Es ist auffallend, dafs die Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff nicht mehr variirt, während die Kochpunkte dieser Basen (oder basischen Gemische) so weit auseinander stehen. Sie bilden sämmtlich Doppelsalze mit Platin- und Goldchlorid. Die mit höherem Kochpunkte bilden übrigens Salze, die gewöhnlich mit mehr oder weniger Harz verunreinigt sind. — Sie scheinen alle gleich starke basische Eigenschaften zu besitzen.

Eine ausführlichere Untersuchung dieser Oele behalte ich mir für eine spätere Mittheilung vor.

Da Phaseolus communis für diese Versuche gewählt worden war, als ein Repräsentant für die zahlreiche Familie der Leguminosae, welcher die verschiedenen Arten der Bohnen, Erbsen, Linsen etc. angehören, so wurden für einen zweiten Versuch die Saamen von Linum usitatissimum, oder vielmehr die ausgepreſsten Oelkuchen verwendet, als ein Typus für die Klasse von Pflanzen, in welchen die Stärke, welche die Gramineae enthalten, durch Oel ersetzt ist, wie z. B. in Papaver somniferum, Brassica Rapa, Sinapis etc. Sie sind alle sehr reich an Albumin. Die Oelkuchen wurden in kleine Stücke zerbrochen und in den gleichen Cylindern, welche für die Behandlung der Bohnen dienten, der Destillation unterworfen. Die Menge, welche ich in Arbeit nahm, bestand aus etwa zwei Centnern. Die Oelkuchen lieferten, wie sich erwarten lieſs, im Verhältniſs viel weniger von flüssigen Producten, als die Bohnen. Der Geruch war eigenthümlich höchst unangenehm. Das Destillat bestand aus Aceton, Essigsäure und einer grofsen Menge von Theer und empyreumatischer Oele. Die Quantität von Ammoniak war ebenfalls sehr bedeutend. Die erhaltene Quantität von organischen Basen war aber leider viel geringer, als ich erwartet hatte, und vielleicht kaum ein Drittheil von dem, was ich aus den Bohnen erhalten hatte. Die einzige Ursache, die dieses verschiedene Resultat zur Folge hatte, mag der bedeutend höheren Temperatur zuzuschreiben seyn, welche für die Destillation der Oelkuchen erforderlich war, indem durch den geringeren Wassergehalt der letzteren die Hitze höher gesteigert wurde, als bei den Bohnen. Da nun alle diese flüchtigen Alkaloïde beim starken Erhitzen eine Zersetzung erleiden mit Entwicklung von Ammoniak, so glaube ich, man darf mit Recht annehmen, dafs in diesem und in manchen andern Fällen ein grofser Theil der Basen, welche sich bei einer niedrigeren Temperatur erzeugt

haben würden, entweder gar nicht gebildet, oder sogleich nach ihrer Bildung wieder zerstört wurden. Die grofse Menge von Ammoniak und die geringe Ausbeute von organischen Basen läfst sich auf diese Weise erklären.

Die aus den Oelkuchen erhaltenen Basen wurden auf dieselbe Weise abgeschieden und gereinigt, wie es bei den andern Basen aus Bohnen angegeben worden war. Sie bestanden ebenfalls aus einem Gemisch von basischen Oelen, verschieden von der Reihe der aus Steinkohle oder Knochen erhaltenen, indem sie weder Anilin noch Chinolin enthielten. In ihrem Geruche waren sie auch verschieden von den aus Bohnen erhaltenen Basen, welchen sie übrigens in anderer Beziehung sehr viel gleichen. Ihre basischen Eigenschaften sind ebenso entschieden, auch bilden sie ähnliche Salze. Es scheint daher sehr wahrscheinlich, dafs Einige der Basen dieser beiden Reihen identisch sind. Ich hoffe über diesen Gegenstand in einer späteren Abhandlung etwas Ausführlicheres geben zu können.

Weizen. (Triticum hybernum.)

Eine beträchtliche Quantität von Weizenmehl wurde ebenfalls der trockenen Destillation unterworfen. Ich wählte den Weizen (Triticum hybernum) als Typus für die Gramineae, eine sehr wichtige Familie von Pflanzen, zu welcher unter andern Gerste, Hafer, Mais etc. gehören. Das Destillationsproduct von Weizenmehl war verschieden von den beiden anderen und sehr stark sauer, herrührend von der bedeutenden Menge von Essigsäure, welcher der beträchtliche Stärkmehlgehalt der Samen ihre Entstehung gab. — Aceton und Holzgeist war ebenfalls in grofser Menge vorhanden. Die empyreumatischen Oele hatten einen weniger stinkenden Geruch, als die der vorhergehenden Destillationen. Ammoniak war in ziemlich bedeutender Menge vorhanden, während jedoch der Gehalt an organischen Basen über Erwarten gering war. Ihre Quantität kam übrigens der aus

Leinsamen erhaltenen ziemlich nahe. — Sie enthielten weder Anilin noch Chinolin und zeigten sich in ihren allgemeinen Eigenschaften den vorhergehenden Reihen ganz ähnlich. Sie schienen jedoch von mehr flüchtiger Natur zu seyn, da sie bei einer viel niedrigeren Temperatur überdestillirten. Vor der Hand beschränke ich mich blofs mit der Bemerkung, dafs Weizen und sehr wahrscheinlich die meisten Samen der Gramineae ebenfalls organische Basen liefern bei der trockenen Destillation. Da die in dem Weizenmehl enthaltene Stärke, welche in so bedeutender Quantität vorhanden ist, blofs Essigsäure und andere stickstofffreie Producte liefert, so beabsichtige ich bei Wiederholung dieses Versuches Kleber zu verwenden, den man von den Stärkefabrikanten sehr billig erhalten kann und der beinahe den ganzen Stickstoffgehalt des Weizens selbst enthält.

Torf.

Eine Menge von Torf aus den Torfmooren aus der Nachbarschaft von Glasgow wurde ebenfalls der trockenen Destillation unterworfen. Ich wählte für diesen Zweck eine Sorte von der dichtesten Beschaffenheit. Der Torf hatte eine schwarzbraune Farbe und war ziemlich frei von erdigen Materien. Die Destillationsproducte waren nahezu neutral, herrührend von einem beträchtlichen Gehalt von Essigsäure; aufserdem fand sich viel Aceton und Holzgeist. Das rohe Destillat wurde mit Salzsäure übersättigt und für einige Zeit mäfsig gekocht, um Aceton und Holzgeist zu verflüchtigen, welche einen Theil des Theers in Lösung hielten. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzte sich der Theer als eine halbfeste Kruste auf der Oberfläche ab und konnte leicht abgenommen werden. Die klare Flüssigkeit wurde hierauf mit kohlensaurem Natron übersättigt und destillirt. Die ammoniakalische Flüssigkeit, welche überkam, enthielt eine beträchtliche Menge von organischen Basen, welche als ein Oel oben darauf schwammen. Diese wurden von Ammoniak befreit und

wie früher beschrieben wurde gereinigt. Das Verhältnifs der aus dem Torf erhaltenen Basen zu dem von Ammoniak war viel gröfser, als es bei dem Leinsaamen der Fall war. Ich schreibe dieses Resultat hauptsächlich der porösen Beschaffenheit des Torfs zu, wodurch derselbe ein schlechter Wärmeleiter wird, und aufserdem dem gröfseren Gehalt von Feuchtigkeit. Die Basen destillirten daher bei einer viel niedrigeren Temperatur über, welcher Umstand ihre Zersetzung weniger begünstigte. Ich hoffte unter diesem Basengemische Anilin zu finden; es scheint jedoch, dafs es weder Anilin noch Chinolin enthält. Sie hatten grofse Aehnlichkeit mit denen der vorhergehenden Reihen; ob sie aber mit denselben identisch sind oder nicht, kann ich im gegenwärtigen Augenblicke nicht sagen.

Holz.

Durch die Gefälligkeit des Herrn Turnbull, welcher die Darstellung von Holzessig in sehr grofsem Mafsstabe betreibt, war es mir möglich, bedeutende Quantitäten der rohen Destillationsproducte von Buchen-, Eichen-, Eschen- und andern Harthölzern zu untersuchen. Die Stämme und die dickeren Zweige der Bäume sind ausschliefslich für den erwähnten Zweck verwendet. Ich war sehr verwundert, zu finden, dafs diese Flüssigkeiten kaum eine Spur von Ammoniak und anderen organischen Basen enthielten. Es scheint daher, dafs die Stämme der Bäume beinahe vollkommen frei sind von stickstoffhaltiger Materie, in welcher Hinsicht sie einen auffallenden Contrast bilden mit Torf. Dieser Umstand scheint mir vielleicht geeignet, um einiges Licht auf eine für die Geologen sehr interessante Frage zu werfen; — ich meine den Ursprung der Steinkohle. Verdanken die Kohlenlager ihren Ursprung der Untertauchung von Wäldern und dem Wegschwemmen entwurzelter Bäume in Seen und Meerbusen, oder vielmehr der Submersion von Torfmooren? — Nun abgesehen von allen anderen Thatsachen, welche sich zu

Gunsten der letzteren Ansicht anführen liefsen, will ich blofs darauf aufmerksam machen, dafs der Stickstoffgehalt der Steinkohle und folglich die Quantität von Ammoniak und andern Basen, welche sie bei der trockenen Destillation liefert, sehr beträchtlich ist und in der That einen sehr ausgedehnten Gewerbszweig ausmacht. Dagegen scheint Holz, wie ich oben bemerkt habe, ganz ungeeignet zu seyn, den Gehalt von Stickstoff zu liefern, den wir in der Steinkohle finden, während er auf der andern Seite Torf vermöge der Quantität von Ammoniak und andern Basen, welche er bei der trockenen Destillation liefert, fähig ist, mehr als die erforderliche Menge von Stickstoff aufzuweisen. Dieser Umstand macht es daher sehr wahrscheinlich, dafs die Ansicht, den Ursprung der Kohle in dem Torf zu suchen, die richtigere ist.

Wie schon bemerkt, erwartete ich aus Torf, aufser Ammoniak, auch Anilin, Chinolin, Picolin und die andern Kohlenbasen zu erhalten. Ich fand diese jedoch nicht, sondern an deren Statt eine analoge Reihe von Basen.

Ich kann dieses Resultat nur mit der Annahme erklären, dafs die verschiedenen Genera von Pflanzen, wenn sie der trockenen Destillation unterworfen werden, verschiedene Reihen von organischen Basen liefern; dafs dieses wirklich der Fall ist, davon haben wir bereits einige Beispiele. Denn wenn man Indigo oder Pflanzen, die der Familie der Indigoferae angehören, der trockenen Destillation unterwirft, so erhält man Ammoniak und Anilin; Tabackblätter in ähnlicher Weise behandelt, geben Ammoniak und Nicotin, — die verschiedenen Arten von Chinarinde, Chinolin — und Bohnen, Weizen, Leinsaamen, wie wir gesehen haben, geben kein Anilin und Chinolin, aber eine analoge Reihe von Basen. Ich sehe mich daher zu der Annahme veranlafst, dafs, wenn der moderne Torf nicht die identischen Basen liefert, welche man aus der Steinkohle erhält, die Ursache davon ist, weil die Torfmoore der Urwelt, welche im Laufe der

Zeit sich in Steinkohle verwandelten, wahrscheinlich sich von den Ueberbleibseln der Pflanzen bildeten, die ganz verschieden waren von den mannigfaltigen Species von Erica und andern Vegetabilien, aus denen die Torfmoore der gegenwärtigen Zeit bestehen. Wären die Pflanzen in beiden Fällen identisch gewesen, so sehe ich keine Ursache zu zweifeln, dafs sie bei der Destillation auch identische Basen geliefert hätten.

Bildung von organischen Basen aus stickstoffhaltigen, vegetabilischen und animalischen Substanzen ohne trockene Destillation.

I. Durch Kochen derselben mit alkalischen Laugen.

Von den bisher angegebenen Thatsachen ausgehend, denke ich, haben wir alle Ursache anzunehmen, dafs, wenn bei der trockenen Destillation von vegetabilischen oder animalischen Substanzen sich Ammoniak in grofser Menge erzeugt, dasselbe immer begleitet ist von zu gleicher Zeit gebildeten organischen Basen. Da sich nun Ammoniak bekanntlich durch verschiedene andere Methoden aus diesen Substanzen gewinnen läfst, so schien es durchaus nicht unwahrscheinlich, dafs auch in diesen Fällen die Bildung von organischen Basen stattfindet. Es ist längst bekannt, dafs sich Ammoniak in grofser Quantität erzeugt, wenn die stickstoffhaltigen Theile von Pflanzen oder Thieren mit starken alkalischen Laugen gekocht werden. Eine gewisse Menge von Bohnen wurde daher in eine grofse Destillirblase gebracht und mit kaustischer Soda gekocht. Sie wurden bald in eine schleimige, dunkel gefärbte Masse zertheilt; eine Beschaffenheit, welche übrigens durch Aufschäumen und Uebersteigen dem Fortgang der Destillation sehr hinderlich war, daher man blofs kleine Mengen auf Einmal und bei mäfsigem Feuer destilliren mufs. Durch vorsichtige Rectification des Destillates erhielt man eine klare, stark alkalische Flüssigkeit. Sie enthielt eine grofse

Menge von Ammoniak, eine kleine Quantität eines angenehm riechenden aromatischen Oels und eine nicht unbedeutende Menge von organischen Basen. Man neutralisirte die Flüssigkeit mit Salzsäure und trennte das Oel mittelst eines befeuchteten Filters. Beim Uebersättigen mit kaustischem Kali erhielt man neben Ammoniak die organischen Basen theilweise auf der Flüssigkeit schwimmend, theilweise darin gelöst. Sie hatten alle Aehnlichkeit mit den durch trockene Destillation erhaltenen; doch kann ich bis jetzt nicht sagen, ob sie damit identisch sind. — Man hatte auf die gleiche Weise auch Oelkuchen destillirt und ähnliche Resultate erhalten, es läfst sich daher mit Recht dasselbe erwarten von den correspondirenden stickstoffhaltigen Theilen anderer Pflanzen.

Organische Basen aus Fleisch durch Kochen desselben mit kaustischen Alkalien.

Eine in kleine Stücke zerschnittene Ochsenleber wurde mit kaustischem Soda gekocht und der Destillation unterworfen. Sie löste sich schnell in eine braune, stark schäumende Gallerte und eine stark alkalische Flüssigkeit destillirte über, begleitet von einem angenehm riechenden aromatischen Oel, ähnlich dem aus den Bohnen erhaltenen. Beim Sättigen der Flüssigkeit mit Salzsäure und Verdampfen verwandelte sich dieses Oel in ein braunes Harz. Die concentrirte Flüssigkeit lieferte nach dem Uebersättigen mit Soda und Destilliren eine ammoniakalische Lösung von öligen Basen, wovon sich eine Quantität auf der Oberfläche abgeschieden hatte. Im gegenwärtigen Augenblicke kann ich von der Natur derselben nichts sagen, doch hoffe ich in einigen Wochen einiges Nähere darüber mittheilen zu können. Die Anwendung von kaustischen Laugen, anstatt der trockenen Destillation, hat wenigstens den Vortheil, dafs man die Basen sogleich frei von empyreumatischen Oelen und Harzen erhält.

Bildung von organischen Basen mit Hülfe von Schwefelsäure.

Eine kleine Menge von Bohnen wurde ebenfalls mit Schwefelsäure digerirt, die mit drei oder vier Theilen Wasser vorher verdünnt worden war. Sie zertheilten sich, wie bei der Behandlung mit Kali, in kurzer Zeit in eine breiartige Masse. Man trug Sorge, die Einwirkung der Schwefelsäure nicht so weit gehen zu lassen, dafs sich schweflige Säure hätte erzeugen können. Die stark saure Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron übersättigt und destillirt. Die ammoniakalische Flüssigkeit, welche überdestillirte, enthielt ebenfalls organische Basen, ähnlich den bereits beschriebenen. Es läfst sich daher erwarten, dafs animalische Substanzen durch Behandlung mit Schwefelsäure ähnliche Resultate geben.

Organische Basen durch Verwesung.

Verwesung ist der einzige noch zu beachtende Procefs, — so viel ich mich erinnere, — wodurch sich Ammoniak aus animalischen und vegetabilischen Substanzen in grofser Quantität erzeugt. Ich habe im gegenwärtigen Augenblicke noch keine Gelegenheit, um auszumachen, ob das Ammoniak in diesem Falle ebenfalls von organischen Basen begleitet ist, ob ich gleich sehr geneigt bin zu glauben, dafs diefs wirklich stattfindet. Der eigenthümliche unangenehme Geruch der ammoniakalischen Flüssigkeiten, die man bei Verwesungsprocessen erhält, scheint die Gegenwart jener Basen anzudeuten. In der That, ich würde mich nicht wundern, wenn sich Verwesung wegen der weniger energischen Art der Einwirkung als die vortheilhafteste Methode für die Darstellung organischer Alkaloïde im Grofsen herausstellen würde.

Guano.

Seit ich das Obige niedergeschrieben, habe ich einen Versuch angestellt mit Peruvianischem Guano, indem ich eine wäs-

serige Lösung desselben mit einem Ueberschufs von gebranntem Kalk der Destillation unterwarf. Der Guano war von blafsgelber Farbe, sehr trocken und entwickelte vergleichungsweise einen sehr schwachen Geruch. Das stark ammoniakalische Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt und etwa bis zu einem Drittel abgedampft. Nach Uebersättigung mit Soda wurde es von Neuem der Destillation unterworfen. Die übergehende Flüssigkeit enthielt eine kleine, jedoch nachweisbare Menge von basischem Oele, ähnlich dem aus andern Substanzen erhaltenen. Es löste sich leicht in Salzsäure zu einer völlig klaren Flüssigkeit und wurde durch Alkalien wieder ausgeschieden. Es schien bedeutend löslicher zu seyn in Wasser, als die früher besprochenen basischen Oele. Die Ausbeute war übrigens viel geringer, als ich erwartet hatte, ob man gleich Guano nicht als ein geeignetes Beispiel für die Wirkungsweise der Verwesung auf zusammengesetzte stickstoffhaltige Substanzen wählen darf, da der gröfste Antheil des darin enthaltenen Stickstoffs schon ursprünglich in der Form von Ammoniaksalzen darin existirt. Nichtsdestoweniger zeigt der obige Versuch, dafs Guano ebenfalls aufser Ammoniak flüchtige organische Basen liefert.

Von den angeführten Thatsachen ausgehend, denke ich, darf man nun mit ziemlicher Gewifsheit aussprechen, dafs „in allen Fällen, wenn Ammoniak entweder aus zusammengesetzten thierischen oder vegetabilischen Substanzen sich in gröfserer Menge erzeugt, es immer von der gleichzeitigen Bildung einer gröfseren oder kleineren Quantität von flüchtigen organischen Basen begleitet ist.“ Wenn daher in der Folge die oben angegebenen Versuche in ähnlicher Weise fortgesetzt und die Samen und Blätter verschiedener Genera von Pflanzen hauptsächlich diesen oder analogen Processen unterworfen werden, so hat man alles Recht, zu erwarten, dafs die Zahl der organischen Alkaloïde über kurz oder lang bedeutend vermehrt werden wird.

Ein anderer Schlufs, den man, denke ich, mit gleichem Rechte aus diesen Versuchen ziehen darf, ist der, dafs die stickstoffhaltigen Principien der Pflanzen, als vegetabilisches Albumen, Caseïn, Fibrin etc., obgleich sehr analog, doch nicht identisch sind mit den correspondirenden Principien des Thierreichs, da sonst ihre Zersetzungsproducte ebenfalls identisch seyn müfsten. Man würde die gleiche Reihe von Basen erhalten haben aus Bohnen und aus Knochen, sowie aus andern vegetabilischen und thierischen Substanzen, nachdem sie den gleichen Zersetzungsprocessen unterworfen waren. Da dieses, wie wir gesehen haben, nicht der Fall ist, so glaube ich mit Recht annehmen zu dürfen, dafs thierisches und vegetabilisches Fibrin, Caseïn etc., obgleich sehr analoge, doch nicht identische Substanzen sind, welches letztere bisher die Ansicht einiger der ausgezeichnetsten Chemiker war.

Bei der Ausführung der trockenen Destillation, sowohl von thierischen als von vegetabilischen Substanzen, hat man hauptsächlich darauf Rücksicht zu nehmen, die Temperatur so niedrig als möglich zu halten; denn ich habe häufig bemerkt, dafs, wenn unversehens die Hitze zu sehr gesteigert wurde, die organischen Basen beinahe vollständig zerstört waren, so dafs in diesem Falle Ammoniak beinahe das einzige alkalische Product war. Ich vermuthe daher sehr, dafs in vielen Fällen ein beträchtlicher Antheil des Ammoniaks, das sich bei der trockenen Destillation von thierischen und vegetabilischen Substanzen erzeugt, wirklich von der Zerstörung organischer Basen herrührt. Diefs wird um so wahrscheinlicher, wenn man bedenkt, dafs die organischen Basen eine mehr complexe Zusammensetzung haben als Ammoniak und dafs dieselben, wenn man sie ein- oder zweimal über in einer Röhre erhitzte Holzkohlen leitet, beinahe vollständig in Ammoniak umgewandelt werden. Desgleichen, wenn man die organischen Alkaloïde in Berührung mit Kali oder Natron erhitzt, oder selbst, wenn man blofs ihre

wässerigen Lösungen für eine gewisse Zeit kocht, unterliegen sie immer einer theilweisen Zersetzung, wobei sich stets Ammoniak erzeugt.

Ich muſs wiederholt um Nachsicht bitten wegen des unvollkommenen Zustandes der gegenwärtigen Abhandlung. Es soll dieſs übrigens bloſs der Anfang einer künftigen Reihe seyn und ich hoffe, man wird dieſs als den Vorläufer von ferneren vollständigeren Untersuchungen betrachten.

Ueber die näheren Bestandtheile einiger Flechten; von *Demselben.*

(Gelesen vor der „Royal Society of London" den 29. April 1849.)

II. Theil.

Gyrophora pustulata.

Diese Flechte ist seit langer Zeit für die Orseille-(Archil-) Bereitung verwendet, obgleich ihr Gehalt an Farbstoff keineswegs bedeutend ist, welcher kaum mehr als $^1/_{12}$ des in der Roccella Montagnei enthaltenen beträgt. Die Gyrophora pustulata ist die „Tripe de roche" der kanadischen Weidmänner, welche trotz des unangenehm bittern Geschmacks sie in Zeiten von Mangel häufig als Nahrungsmittel gebrauchen. Ein Beispiel davon gaben auch die Herren Franklin und Richardson, die auf ihrer unglücklichen Reise nach den Küsten der Polar-See in Ermangelung anderer Lebensmittel mehrere Wochen lang fast ausschliefslich von dieser Flechte lebten. Die Flechte, mit der ich arbeitete, kam von Norwegen, wo sie jährlich in grofser Quantität für die Darstellung von „Archil" gesammelt wird. Das färbende Princip wurde durch Maceration mit Kalkmilch ausgezogen und durch Neutralisation mit Salzsäure als ein gallert-

artiger Niederschlag ausgefällt, — ganz in derselben Weise, wie es in dem ersten Theil dieser Abhandlung oft beschrieben worden ist. Ich bemerke jedoch, dafs die beste Art, um diese Operation im Grofsen auszuführen, darin besteht, dafs man die Flechte zuerst mit kaltem Wasser befeuchtet einige Zeit lang stehen läfst, sie dann in einer geräumigen Kufe mit doppeltem Boden, wovon der obere durchlöchert ist, mit Kalkhydrat mischt und nach der bekannten Verdrängungsmethode auszieht. Man gielst von oben Wasser auf das Gemenge und wenn es etwa eine halbe Stunde damit gestanden hat, wird das klare, tief dunkelbraun gefärbte Extract durch einen Hahn am Boden abgezogen, welche Operation so lange fortgesetzt wird, als Salzsäure in der Flüssigkeit noch einen Niederschlag hervorbringt. Der grofse Vortheil dieses Verfahrens besteht darin, dafs man schnell und leicht grofse Quantitäten bearbeiten kann und die Ausziehung und Filtration in einer einzigen Operation ausführt. — Der rothbraun gefärbte Niederschlag wurde mit kaltem Wasser gewaschen und durch Decantation die anhängende Salzsäure weggenommen; hierauf auf einem Tuche gesammelt, wurde er bei sehr gelinder Wärme getrocknet. Zur Entfernung einer grünen harzartigen Materie fand man es von Vortheil, die trockene oder halbtrockene Masse zuerst mit schwachem Weingeist bis nahezu zum Kochen zu erhitzen. Der ungelöste Antheil des Niederschlags, der auf diese Weise um Vieles weifser geworden war, wurde nun unter Zusatz einer beträchtlichen Menge frisch geglühter Thierkohle mit starkem Alkohol erhitzt, doch ohne die Temperatur bis zum Kochen zu steigern. Nach dem Filtriren der Lösung setzte sich das färbende Princip in kleinen warzenförmigen Krystallen ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Kohle völlig farblos erhalten wurden. Eine beträchtliche Menge des rohen Niederschlags löste sich jedoch nicht in Weingeist und bestand aus einer braunen humusartigen Materie. — Das färbende Princip

der Gyrophora pustulata, welches ich Gyrophorsäure nennen werde, bildet im reinen Zustande kleine, weiche, farblose Krystalle, völlig geschmack- und geruchlos. Die Säure ist beinahe unlöslich, sowohl in kaltem, wie in kochendem Wasser. Sie ist gleichfalls schwerlöslich in Aether und Alkohol und auch in kochendem Weingeist ist sie viel weniger löslich, als Orsellsäure, Erythrin- oder Lecanorsäure. Die Lösungen reagiren nicht auf Lackmuspapier. Die Sättigungscapacität der Säure ist äufserst gering, indem der kleinste Zusatz von Kali oder Ammoniak ihren Lösungen eine alkalische Reaction ertheilt. Beim Kochen der Säure mit einem Ueberschufs von Alkalien oder alkalischen Erden wird sie unter Ausgeben von Kohlensäure in Orcin umgewandelt. Kocht man hingegen nur mit sehr geringem Zusatz von Alkali, so zersetzt sie sich in derselben Weise, wie die Orsellsäure und liefert eine correspondirende intermediäre Säure, die sich durch ihre Löslichkeit in Wasser, ihre deutlichsauren Eigenschaften und eine verschiedene Krystallform von der ursprünglichen Säure leicht unterscheiden läfst. Die Gyrophorsäure bildet mit Bleichkalklösung ebenfalls die schöne rothe Färbung, die für diese Klasse von Körpern characteristisch zu seyn scheint; die Farbe verschwindet jedoch weniger schnell, als es mit den beschriebenen Orsell- und anderen Säuren der Fall ist. — Gyrophorsäure ist selbst in einem grofsen Ueberschusse von kaltem wässerigem Ammoniak kaum löslich und wird durch Ammoniak aus ihrer alkoholischen Lösung ausgefällt, ohne jedoch damit in Verbindung zu treten. Erhitzt man die Säure mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak, so löst sie sich leicht; zersetzt sich aber zu gleicher Zeit unter Bildung einer intermediären Säure. Beim Stehen an der Luft mit einem Ueberschufs von Ammoniak verwandelt sie sich langsam in den purpurrothen Farbstoff, ähnlich dem, den man aus den übrigen analogen Säuren erhält. — Eine Quantität der nach der oben beschriebenen Weise dargestellten Gyrophorsäure, die man zur

Entfernung eines etwaigen Gehalts der Aethylverbindung wiederholt mit heifsem Wasser gewaschen hatte, wurde der Analyse unterworfen und lieferte folgende Zahlen :

I. 0,2785 Grm. Substanz, im Vacuo getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,621 Kohlensäure und 0,123 Wasser.

II. 0,175 Grm. gaben 0,3925 Kohlensäure und 0,082 Wasser.

III. 0,1798 „ „ 0,403 „ „ 0,081 „

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
C	36	2700	61,02	60,81	61,16	61,12
H	18	225	5,09	4,90	5,20	5,00
O	15	1500	33,89	34,29	33,64	33,88
		4425	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diesen Zahlen gemäfs ist die Formel von Gyrophorsäure : $C_{36}\ H_{18}\ O_{15}$.

Aethylverbindung.

Die Aethylverbindung der Gyrophorsäure bildet sich leicht durch Kochen derselben mit starkem Alkohol für einige Stunden; zu gleicher Zeit erhält man etwas Orcin und eine harzartige Materie. Der Aether ist leicht löslich in heifsem Wasser und wird auf dieselbe Weise gereinigt, wie die analogen Orsell- und Erythrinäther, denen er in seinen äufseren Eigenschaften ganz ähnlich ist.

I. 0,2532 Grm. Substanz, im Vacuo getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,570 Kohlensäure und 0,144 Wasser.

II. 0,278 Grm. Substanz gaben 0,625 Kohlensäure und 0,155 Wasser.

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
C	40	3000	61,39	61,33	61,31
H	23	287	5,87	6,31	6,19
O	16	1600	32,74	32,36	32,50
		4887	100,00	100,00	100,00.

		berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C	36	2700	61,02	60,96	61,20
H	18	225	5,09	5,15	5,10
O	15	1500	33,89	33,89	33,70
		4425	100,00	100,00	100,00.

Die Formel für die Säure aus der Lecanora tartarea ist demgemäfs : C_{36} H_{18} O_{15}, welche mit der Formel der Gyrophorsäure übereinkommt. In der That, die Säure aus Lecanora tartarea ist identisch in allen ihren Eigenschaften und Reactionen mit der aus Gyrophora pustulata erhaltenen Säure, so dafs kein Zweifel vorhanden ist, dafs beide Flechten ein und dasselbe färbende Princip enthalten, nämlich Gyrophorsäure.

Aethylverbindung.

Man erhält ebenfalls Gyrophoräther durch Kochen der aus Lecanora tartarea erhaltenen Säure mit starkem Weingeist. Das Product zeigte sich, wie zu erwarten war, identisch in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem aus Gyrophora pustulata erhaltenen Aether. Folgende Resultate ergab die Analyse:

I. 0,337 Grm. des Aethers im Vacuo getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,7595 Kohlensäure und 0,191 Wasser.

II. 0,296 Grm. gaben 0,6658 Kohlensäure und 0,165 Wasser.

		berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C	40	3000	61,39	61,46	61,30
H	23	287	5,87	6,29	6,19
O	16	1600	32,74	32,25	32,51
		4887	100,00	100,00	100,00.

Die rationelle Formel des Gyrophoräthers, aus der Lecanora tartarea erhalten, ist daher : C_{36} H_{18} O_{15} + C_4 H_5 O.

Es ist in der That sehr sonderbar, dafs die Aethylverbindungen dieser ganzen Reihe von Säuren — der Lecanor-,

Erythrin-, Alpha- und Beta-Orsellsäuren und nun ebenfalls der Aether der Gyrophorsäure — in ihren allgemeinen Eigenschaften und in ihrer procentischen Zusammensetzung sich so sehr nahe stehen. Herr Schunck wurde durch diesen Umstand veranlafst, auf die Wahrscheinlichkeit aufmerksam zu machen, dafs diese ganze Klasse von Säuren aus gepaarten Säuren bestehe, enthaltend Lecanorsäure in Verbindung mit einem zweiten Körper und dafs sonach die Aether, die sie bilden, in der That ein und dieselbe Verbindung, nämlich Lecanoräther, seyen. Schunck's Hypothese ist übrigens bedeutend geschwächt durch den Umstand, dafs wir keine Mittel besitzen, die Lecanorsäure aus dem sogenannten Lecanoräther wirklich zu reproduciren, insofern alle diese Aether beim Behandeln mit Alkalien eine Zersetzung erleiden, in der Weise, dafs die darin enthaltene Säure ebensowohl, als die Verbindung selbst zerstört wird. Aufserdem scheint es eine etwas willkührliche Annahme zu seyn, wenn man blofs von der procentischen Zusammensetzung ausgehend behaupten wollte, dafs alle diese Aether Lecanorsäure enthalten und in der That Lecanoräther seyen, da man sich durch wenige Versuche leicht überzeugen kann, dafs die Formeln dieser Säuren bedeutende Veränderungen erlauben, ohne die Zusammensetzung ihrer Aether wesentlich zu verändern.

Erythro-Mannit und Salpetersäure.
(Salpetersaurer Erythro-Mannit.)

In dem ersten Theile dieser Abhandlung über Flechten habe ich unter dem Namen Pseudo-Orcin einen sehr hübschen krystallinischen Körper aufgeführt, welchen man erhält durch Kochen entweder von Picro-Erythrin oder Erythrinsäure, selbst mit einem Ueberschufs von Kalk- oder Barytwasser. Ich sah mich in der Folge veranlafst, den Namen dieser Verbindung mit dem von Erythro-Mannit zu vertauschen, welcher zu gleicher Zeit den Ursprung und die am meisten characteristischen Eigen-

schaften dieses Körpers andeutet. Ich hatte schon in der erwähnten Abhandlung auf die grofse Analogie desselben mit Mannit aufmerksam gemacht, und von einem Versuche, den ich neuerdings angestellt habe, hat diese Ansicht ihre volle Bestätigung erhalten. — Etwa vor zwei Jahren stellten die Herren Flores Domonte und Menard eine interessante detonirende Verbindung durch Auflösung von Mannit in rauchender Salpetersäure dar, während die Mischung möglichst kalt gehalten und dann mit einem gleichen Gewicht Schwefelsäure versetzt wurde. Die Mischung erstarrt nach dem vollständigen Erkalten zu einem Brei von Krystallen. Mit kaltem Wasser, in dem die Verbindung unlöslich ist, entfernt man zuerst die anhängende Säure und löst sie sodann in heifsem Weingeist, aus dem sie nach dem Erkalten in langen seidenartigen Nadeln anschiefst. Mannite-quintonitrique, wie die französischen Chemiker diesen Körper genannt haben, besitzt die merkwürdige Eigenschaft, sehr heftig zu detoniren mittelst Schlag mit einem Hammer, daher Sobrero denselben als ein Substitut für Knallquecksilber zur Anfertigung von Zündhütchen vorgeschlagen hat. — Wie sich von der grofsen Aehnlichkeit in Zusammensetzung und Eigenschaften zwischen Mannit und Erythro-Mannit erwarten liefs, bildet auch der letztere beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure eine Verbindung vollkommen analog dem salpetersauren Mannit. Bei der Bereitung derselben sind einige Vorsichtsmafsregeln zu beobachten, die ich kurz beschreiben will: Man trägt den gepulverten Erythro-Mannit in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure ein, die man möglichst kalt erhält. Die Auflösung geht schnell und unter beträchtlicher Erhitzung von Statten. Sobald sich Alles gelöst hat, setzt man das gleiche Gewicht der angewandten Salpetersäure — Schwefelsäure zu, — oder eher etwas mehr. Nach halbstündigem Stehen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen, welche man auf einem mit Asbest verstopften Trichter sammelt. Nachdem die Säure abgelaufen,

wäscht man die Krystalle mit kaltem Wasser, worin sie unlöslich sind und trocknet sie durch Pressen zwischen Fliefspapier. Nach dem Auflösen in heifsem Weingeist und Filtriren erhält man die Verbindung in grofsen blättrigen Krystallen, ähnlich denen der Benzoësäure, jedoch gröfser und glänzender. Man könnte denken, dafs sich die Verbindung in gleicher Weise darstellen lasse durch Auflösen des Erytho-Mannits in einer Mischung von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, und dafs sie dann durch Zusatz einer hinreichenden Menge Wassers abgeschieden werde. Diefs ist jedoch nicht der Fall, weder mit dem letzteren Körper, noch mit der Mannitverbindung, und die Bildung geht blofs vor sich bei Beobachtung der angeführten Verfahrungsweise, indem man zuerst die Salpetersäure zusetzt und dann mit Schwefelsäure ausfällt. Die Lösungen dieser Verbindung verhalten sich völlig neutral zu Reagenzpapier. Beim Erhitzen bis auf 61° C. schmilzt dieselbe und krystallisirt wieder wenige Grade unter dieser Temperatur; beim stärkeren Erhitzen entzündet sie sich und verbrennt sehr schnell mit heller Flamme. Wenn man die stark getrockneten Krystalle mit Sand mischt und mit einem Hammer darauf schlägt, so erfolgt eine starke Detonation. Diese Reaction zeigt schon die Analogie, welche zwischen der Erythro-Mannit- und Mannitverbindung besteht, noch deutlicher aber geht diefs hervor aus den Resultaten der Analyse. Ich werde daher zur Vergleichung die Analysen und Formeln von diesen beiden Körpern hier beisetzen und zugleich die der ursprünglichen Substanzen :

0,4702 Grm. Erythro-Mannit, im Vacuo getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,679 Kohlensäure und 0,355 Wasser.

	Erythro-Mannit berechnet		gefunden		Mannit	
C_{11}	825	39,29	39,36	C_{12}	900,0	39,57
H_{14}	175	8,33	8,60	H_{14}	174,7	7,67
O_{11}	1100	52,38	52,04	O_{12}	1200,0	52,76
	2100	100,00	100,00		2274,7	100,00.

Die rationelle Formel von Mannit ist : $C_{12}\ H_{14}\ O_{12}$.

„ „ „ „ Erythro-Mannit ist: $C_{11}\ H_{14}\ O_{11}$.

Mannit unterscheidet sich daher blofs von Erythro-Mannit dadurch, dafs ersterer Ein Aeq. Kohlenoxyd mehr enthält.

I. 0,3755 Grm. des salpetersauren Erythro-Mannits im Vacuo getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,228 Kohlensäure und 0,083 Wasser.

II. 0,394 Grm. gaben 0,241 Kohlensäure und 0,089 Wasser.

Das Gasgemenge von 10 graduirten Röhren zusammen machte 329 Vol. aus, es enthielt 227 Vol. Kohlensäure im Verhältnifs von 11 zu 5 Stickstoffgas.

	Salpetersaurer Erythro-Mannit berechnet		gefunden I.	gefunden II.		Salpetersaurer Mannit	
C_{11}	825	16,75	16,56	16,68	C_{12}	900,0	17,66
H_9	112	2,27	2,46	2,50	H_9	112,3	2,21
N_5	885	17,98	17,83	17,83	N_5	885,0	17,36
O_{31}	3100	63,00	63,15	62,99	O_{32}	3200,0	62,77
	4922	100,00	100,00	100,00		5097,3	100,00.

Die rationelle Formel des salpetersauren Erythro-Mannits ist daher : $C_{11}\ H_9\ O_6 + 5\ NO_5 =$ Erythro-Mannit, in dem 5 Aeq. Wasser durch 5 Aeq. Salpetersäure ersetzt sind; entsprechend in dieser Hinsicht genau der Mannitverbindung, in der ebenfalls 5 Aeq. Wasser durch 5 Aeq. Salpetersäure ersetzt sind. Ich schliefse mit Beisetzung der Formeln dieser vier Körper, welche, wie man leicht sehen kann, blofs um 1 Aeq. Kohlenoxyd von einander differiren :

Mannit $C_{12}\ H_{14}\ O_{12}$ Salpeters. Mannit $C_{12}\ H_9\ O_7 + 5\ NO_5$

Erythro-Mannit $C_{11}\ H_{14}\ O_{11}$ Salpeters. Erythro-Mannit $C_{11}\ H_9\ O_6 + 5\ NO_5$.

Allantoïn im Kälberharn;

von *F. Wöhler.*

Die Allantoïsflüssigkeit der Kuh enthält bekanntlich einen eigenthümlichen Körper, das Allantoïn. Man weifs, dafs diese Flüssigkeit der Harn des Fötus ist. Es lag nahe zu vermuthen, dafs auch der Harn des geborenen Thieres noch Allantoïn enthalten werde. Ich habe gefunden, dafs es in der That einen constanten, physiologisch wesentlichen Bestandtheil davon ausmacht.

Man verschafft sich den Kälberharn, der nun als bequemes Material zur Darstellung dieses Körpers dienen kann, am besten von den Schlächtern, indem man beim Schlachten die Harnblase unterbinden und ausschneiden läfst. Aus dem Inhalte einer einzigen vollen Blase bekommt man mehrere Grammen Allantoïn. Man verdunstet den Harn, ohne ihn sieden zu lassen, bis zur dünnen Syrupconsistenz und läfst ihn dann mehrere Tage lang stehen. Das Allantoïn krystallisirt unterdessen heraus, gemengt mit viel ammoniakfreier phosphorsaurer Talkerde und einem amorphen, gelatinösen Körper, der hauptsächlich aus harnsaurer Talkerde besteht. Man verdünnt den Harn mit kaltem Wasser und gieſst ihn, mit dem aufgerührten gelatinösen Niederschlag, von den Krystallen ab. Nachdem man diese einige Mal mit kaltem Wasser abgewaschen hat, erhitzt man sie mit wenigem Wasser zum Sieden, wobei die Krystalle der phosphorsauren Talkerde, unter Wasserverlust weifs werdend, ungelöst zurückbleiben. Zugleich mischt man etwas gute Blutkohle hinzu, erhitzt damit noch einige Zeit und filtrirt dann siedendheifs. Es ist gut, die filtrirte, noch heifse Lösung sogleich mit einigen Tropfen Salzsäure zu versetzen, um die Abscheidung einer kleinen Menge mit aufgelöster phosphorsaurer Talkerde zu verhindern. Beim Erkalten krystallisirt das Allantoïn farblos aus.

Das so erhaltene Allantoïn erwies sich sowohl in seinem Verhalten als in seiner Zusammensetzung mit dem aus der Allantoïsflüssigkeit und dem aus Harnsäure dargestellten als vollkommen identisch. Nach den von Hrn. Dr. Städeler mit 0,468 und 0,364 Grm. Kälberharn - Allantoïn gemachten Analysen wurde folgende, mit $C^8 H^6 N^4 O^6$ übereinstimmende Zusammensetzung erhalten :

	$C^8H^6N^4O^6$	gefunden
Kohlenstoff	30,41	30,15
Wasserstoff	3,79	3,81
Stickstoff	35,44	35,25
Sauerstoff	30,36	30,79.

Auch durch die Analyse der Silberverbindung wurde die Allantoïnzusammensetzung bestätigt. Sie wurde durch Vermischen einer heifsen Allantoïnlösung mit salpetersaurem Silber und nachherigen Zusatz einiger Tropfen Ammoniak erhalten. Gleich dem mit anderem Allantoïn bereiteten, war der Niederschlag weifs, pulverig, schimmernd, wie krystallinisch, bestand aber, unter dem Mikroscop betrachtet, aus klaren, vollkommen sphärischen Kügelchen ohne Spur von ebenen Flächen. Bei 100° getrocknet, gab er nach dem Verbrennen 40,78 pC. Silber. Nach der Formel: $AgO + C^8 H^5 N^4 O^5$ mufste er 40,74 geben.

Das Kälberharn-Allantoïn hat das Eigenthümliche, dafs der Habitus seiner Krystalle, wie oft und unter welchen Umständen man es auch umkrystallisiren mag, stets auffallend verschieden ist von dem des gewöhnlichen Allantoïns, wiewohl bei genauer Betrachtung sich dieselbe Grundform daran erkennen läfst. Während das Allantoïs- und Harnsäure-Allantoïn in meist isolirten, wohl ausgebildeten, mit regelmäfsigen Endflächen versehenen Krystallen anschiefst, bildet das Kälberharn-Allantoïn viel dünnere, immer bündelförmig verwachsene Krystalle, sehr selten mit erkennbaren Endflächen versehen. Diese Modification der Form rührt, wie man auch in anderen Fällen zu beobachten

Gelegenheit hat *), von der Gegenwart eines auf gewöhnliche Weise nicht abscheidbaren fremden Körpers her, der in so kleiner Menge vorhanden seyn mufs, dafs er selbst auf das Resultat der Analyse keinen sicher bemerkbaren Einflufs ausübt. Bindet man aber das Allantoïn an Silberoxyd, so wird er entfernt, und das durch Salzsäure aus der Silberverbindung abgeschiedene Allantoïn krystallisirt nachher in seiner gewöhnlichen Form.

Der Harn von 3—4 Wochen alten Kälbern ist stark sauer, im Gegensatz zur Beschaffenheit des Harns vom ausgewachsenen, nicht mehr von Milch, sondern von vegetabilischer Nahrung lebenden Thieres. Selbst nach dem Abdampfen bleibt er sauer. Er enthält Harnstoff und Harnsäure, wie es scheint, in ähnlicher Menge, wie normaler Menschenharn. Nach dem Concentriren mit Salpetersäure vermischt, gesteht er zu einem Magma von salpetersaurem Harnstoff. Nach einiger Zeit scheidet sich dann zugleich, wiewohl nur in kleiner Menge, aber sehr sichtbar, ein blaues Pulver ab, was wohl derselbe, noch wenig gekannte Körper seyn mag, den man zuweilen in blauem Menschenharn beobachtet hat. Auffallend grofs ist sein Gehalt an phosphorsaurer Talkerde. Aufserdem enthält er viel Chorkalium und überhaupt Kalisalze, dagegen, wie es scheint, wenig oder keine Natronsalze. Hippursäure konnte ich nicht darin entdecken, wogegen der an Hippursäure so reiche Kuhharn kein Allantoïn enthält.

---

*) Aus Mutterlaugen von der Euchronsäurebereitung erhielt ich in einem Fall grofse, sehr spitzwinklige *Rhomboëder* von Salmiak, in einem anderen die regelmäfsigsten *Leucitoëder* von Chlorkalium. Beide Salze enthielten eine kohlenstoffhaltige Materie, aber in so kleiner Menge, dafs ihre Erkennung unmöglich war, obgleich sie die Ursache dieser Form-Modificationen gewesen seyn mufs.

Ueber die Verbindungen des Platins mit Nicotin; von *Raewsky*.

(Auszug aus Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. XXV.)

Bringt man zu einer lauwarmen, sauren Lösung von Platinchlorür allmählig Nicotin und trägt Sorge, dieselbe unter Umrühren abzukühlen, weil sie sich erhitzt, so sieht man bald ein orangefarbenes krystallinisches Salz entstehen, welches eine Verbindung von Platin mit Nicotin darstellt. Man sammelt denselben auf dem Filter und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus. Die Mutterlauge giebt nach dem Concentriren und Erkalten ein in geraden Prismen von rother Farbe krystallisirendes Salz. Dasselbe rothe Salz erhält man, nur in gröfseren Krystallen, wenn man das orangenfarbene Salz in der Mutterlauge löst, beim Abdampfen im leeren Raum.

Das orangenfarbige Salz ist in kaltem Wasser unlöslich; in kochendem Wasser löst es sich und wird beim Erkalten wieder in Krystallen abgeschieden. In Salzsäure ist es löslich und schon hierdurch ist es von der Reihe der Salze, in welchen Ammoniak oder Anilin die Basis ist, verschieden; in Salpetersäure löst es sich, sowie in Nicotin. Mit letzterem entsteht eine tief rothe Flüssigkeit, welche ohne Trübung mit Wasser mischbar ist. Unter der Luftpumpe verwandelt sich diese wässerige Lösung in eine dicke, klebrige Masse, welche an feuchter Luft schnell zerfliefst, und welche sich auch in Säuren, sowie in Alkohol oder Aether löst; sie läfst sich jedoch daraus nicht in Krystallen gewinnen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das orangene Salz in der Kälte entfärbt, in der Wärme schwärzt es sich, entwickelt schweflige Säure und hinterläfst einen Rückstand von Platin; Kali entwickelt aus dem Salze Nicotin, Alkohol und Aether sind ohne Wirkung darauf; auf dem Platinblech erhitzt bläht es sich auf, es entweicht salzsaures Nicotin und zuletzt

brennt es wie Zunder unter Hinterlassung von metallischem Platin. Die Lösungen dieses Salzes in warmer Salzsäure oder Salpetersäure setzen es mit der Zeit wieder in Krystallen ab. Besonders schön krystallisirt das Salz aus der Lösung in Salzsäure; man erhält Prismen mit rhombischer Basis von orangenrother Farbe.

Die Analyse gab folgende Resultate: Zu IV wurde ein aus Salzsäure, zu V ein aus Salpetersäure krystallisirtes Salz angewendet.

	berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.
Pt	34,3	34,1	34,2	34,0	34,3	34,0
Cl_3	36,9	35,9	36,0	36,0	37,0	36,2
C_{10}	20,8	20,4	20,6	20,5	20,7	20,4
H_8	3,1	3,2	3,2	3,3	3,1	3,2
N	4,9	6,4	6,0	6,2	4,9	6,2
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die Formel des Salzes ist demnach:

$$C_{10}\ H_7\ N,\ 2\ H\ Cl,\ Pt\ Cl$$

Das rothe Salz der Mutterlauge ist in kaltem Wasser wenig löslich, in warmem löst es sich leichter; beim Erkalten wird die Flüssigkeit milchig und scheidet einen blafsgelben Absatz aus. In Alkohol und in Aether ist es unlöslich; von Salzsäure und Salpetersäure wird es in der Kälte aufgenommen. Beim Erwärmen der letzteren Lösung entweichen rothe Dämpfe. Schwefelsäure bräunt das Salz in der Kälte, in der Wärme entsteht ein brauner Niederschlag, während zugleich eine Entwickelung von schwefliger Säure bemerkt wird. Auf dem Platinblech erhitzt verbrennt es mit Hinterlassung von Platin. Die Analyse ergab:

	berechnet	gefunden	
Pt	39,7	39,3	39,5
Cl_2	28,4	27,8	27,9
C_{10}	24,1	24,0	24,0
H_8	3,1	3,2	3,3
N	5,6	5,7	5,3
	100,0	100,0	100,0.

Die Formel des Salzes ist hiernach :

$$C_{10}\ H_7\ N,\ H\ Cl + Pt\ Cl.$$

Durch Behandlung dieses Salzes mit kochendem Wasser erhält man eine klare Lösung, welche beim Erkalten sich trübt und krystallinische Schuppen eines gelben Salzes absetzt. Man mufs ziemlich viel Wasser anwenden, weil sonst die obere Schichte ein gallertartiges Aussehen annimmt und hierauf weniger leicht in Wasser löslich ist. Uebrigens besitzt das aus Wasser umkrystallisirte Salz dieselbe Zusammensetzung, wie die rothen Krystalle.

Ueber das Aequivalent des Fluors;

von *P. Louyet.*

(Auszug aus Annal. de Chim. et de Phys. XXV.)

Seit der Untersuchung der Fluorverbindungen durch Berzelius scheint sich Niemand mit einer Revision der Versuche beschäftigt zu haben, welche die Bestimmung des Aequivalents des Fluors bezweckten. Berzelius bestimmte dieses Aequivalent durch Zersetzung einer gewogenen Menge Fluorcalcium durch Schwefelsäure, indem er aus dem Gewicht des schwefelsauren Kalks die Menge des Calciums und somit auch die Menge des damit verbundenen Fluors berechnete.

Davy theilte mit, dafs die gröfste Menge schwefelsauren Kalks, welche er aus 100 Gran Flufsspath erhalten konnte, 174,2 Gran betrug. Berzelius fand anfangs, dafs 100 Thle. reiner Flufsspath von Derbyshire 173,63 Thle. schwefelsauren Kalk gaben. Später fand er in diesem Flufsspath etwa $\frac{1}{2}$ pC. phosphorsauren Kalk und etwas phosphorsaure Magnesia und zog

es defshalb vor, aus reiner Flufssäure Fluorcalcium darzustellen und letzteres gab nun auf 100 Thle. 174,9; 175,0; 175,1 schwefelsauren Kalk, im Mittel 175,0 Thle.

Zu den ersten Versuchen, welche Louyet anstellte, verwendete er einen fast farblosen Flufsspath von Derbyshire und erhielt von :

I. 1 Grm. Flufsspath 1,735 schwefelsauren Kalk.
II. 1 „ „ 1,736 „ „
III. 1 „ „ 1,735 „ „
Im Mittel 1,7353.

Eine zweite Versuchsreihe wurde mit Fluorcalcium angestellt, welches mittelst reiner Flufssäure aus isländischem Kalkspath dargestellt wurde.

I. 1 Grm. Fluorcalcium gaben 1,737 schwefelsauren Kalk.
II. 1 „ „ „ 1,734 „ „
III. 1 „ „ „ 1,735 „ „
Mittel 1,7353.

Da diese Versuche vollkommen mit dem Resultate der ersten Reihe übereinstimmten, so glaubte Louyet zur Zeit als er sie anstellte, dieselben für den Ausdruck der Wahrheit halten zu dürfen. Nimmt man das Aequivalent des Calciums zu 250,0 an, so berechnet sich das Aequivalent des Fluors zu 240,0.

Louyet hatte damals gefunden, dafs das Fluorblei von Schwefelsäure nicht vollkommen zersetzt wird, indem man eine Verbindung von schwefelsaurem Bleioxyd und Fluorblei erhält und diefs veranlafste ihn, seine Resultate mit einem gewissen Rückhalt zu veröffentlichen. Hierzu kam noch ein anderer Grund des Zweifels, der nicht weniger wichtig schien. Die Zahl 240,0 ist kein Multiplum von 12,5, dem Aequivalent des Wasserstoffs; man weifs zwar, dafs bei dem Aequivalente des Chlors, Broms und Jods dasselbe stattfindet; aber Louyet schliefst aus seinen Versuchen, dafs das Fluor nicht zu dieser Gruppe gerechnet werden darf, sondern dafs dasselbe weit mehr der Reihe des

Sauerstoffs, Phosphors, Schwefels, Stickstoffs, Arseniks und Kohlenstoffs sich nähert, also den Körpern, deren Aequivalente Multipla von 12,5 sind.

Diese verschiedenen Bedenken veranlafsten L., die Untersuchung dieses wichtigen Gegenstandes nochmals vorzunehmen.

In Betracht der Leichtigkeit seiner Darstellung in reinem Zustande, seiner geringen hygroscopischen Eigenschaften und besonders wegen seiner vollständigen Zersetzung der Schwefelsäure stellte L. vor allem mit Fluornatrium Versuche an.

Dieses Salz wurde aus reiner Flufssäure und reinem kohlensaurem Natron bereitet und durch Glühen die überschüssige Säure entfernt. Das Salz wird von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, aber nicht vollständig zersetzt. Erhitzt man, so bilden sich viele Blasen, so dafs man langsam und mit Umsicht die Wärme anwenden mufs, um jeden Verlust zu vermeiden.

Nimmt mán das Aequivalent des Natriums zu 287,2, das Aequivalent des Fluors zu 240,0 an, wie es die ersten Versuche ergaben, so müfste 1 Grm. Fluornatrium 1,680 Grm. schwefelsaures Natron geben.

I. 1 Grm. Fluornatrium gaben 1,686 schwefelsaures Natron.
II. 1 „ „ „ 1,683 „ „
III. 1 „ „ „ 1,685 „ „

Alle diese Zahlen sind höher, als sie die Rechnung verlangt und doch mufsten die nothwendig stattfindenden Verluste dieselben noch erniedrigen. Louyet beschäftigte sich daher wieder mit der Analyse des Fluorcalciums und beobachtete dabei, dafs der schwefelsaure Kalk bei der Zersetzung mit Schwefelsäure einzelne Theilchen von Fluorcalcium einhüllt und vor der Einwirkung der Schwefelsäure schützt. Es wurde daher der Rückstand nach dem Glühen fein gerieben, ein Theil davon nochmals mit Schwefelsäure behandelt und geglüht und hierbei eine Gewichtszunahme beobachtet. Uebrigens kann man mit

einiger Vorsicht auch sogleich sämmtlichen Flufsspath in schwefelsauren Kalk verwandeln. Es ist hierzu nur nöthig, denselben bei niedriger Temperatur mit Schwefelsäure längere Zeit zu behandeln, bis er sich vollständig gelöst hat, darauf gelinde zu erhitzen und allmählig zur Glühhitze aufzusteigen.

Zu diesen Bestimmungen wurde ganz farbloser und durchsichtiger Flufsspath ausgewählt: derselbe wurde zum feinsten Pulver zerrieben und geschlämmt, hierauf mit verdünnter Salzsäure digerirt, ausgewaschen und geglüht, worauf dieselben Operationen wiederholt wurden. Es wurde 1 Grm. des so behandelten Fluorcalciums in einem Platintiegel abgewogen, der geglüht und auf der Wagschale erkaltet war; ebenso wurde der durch Zersetzung daraus erhaltene schwefelsaure Kalk nicht in trockner Luft gewogen. Durch besondere Versuche überzeugte sich L., dafs bei 1 Grm. Fluorcalcium die Gewichtszunahme an feuchter Luft weniger als $\frac{1}{2}$ Milligramm und bei 1 Grm. schwefelsaurem Kalk im Maximum und unter den ungünstigsten Umständen 1,3 Milligramme beträgt.

Das gewogene Fluorcalcium wird nun im Platintiegel mit reiner Schwefelsäure übergossen und mit Hülfe eines Platinspatels das Gemenge umgerührt und längere Zeit damit behandelt, bis eine vollständige Lösung erfolgt. Man läfst hierauf über die beiden Seiten des Spatels etwas Schwefelsäure fliefsen und trocknet ihn mit einem Stück schwedischen Papiers ab, das man für sich verbrennt und setzt den Rückstand bei der Wägung zu.

Erwärmt man die Lösung des Flufsspaths in Schwefelsäure, so wird sie sogleich weifs und trübe; sie steigt in dem Tiegel hoch in die Höhe und gasförmige Fluorwasserstoffsäure entweicht unter Blasenwerfen. Um Verlust zu vermeiden, mufs man grofse Vorsicht anwenden. Am besten stellt man den Platintiegel in die Mitte einer grofsen Platinschale, welche man gelinde erwärmt. Um die letzten Antheile der überschüssigen Schwefelsäure zu vertreiben, bedarf es einer lang anhaltenden Glühhitze.

Bei zwei Versuchen nahm der Rückstand nicht an Gewicht zu, wenn er nach sorgfältigem Pulvern nochmals mit Schwefelsäure geglüht wurde. Der Versuch wurde immer erst als beendigt angesehen, wenn zwei auf einander folgende Wägungen, zwischen welchen die Masse von Neuem geglüht war, keinen Gewichtsunterschied ergaben. Die Erhitzung geschah mittelst einer Eolypile auf einem Dreieck von Platin.

Louyet erhielt folgende Resultate:

I.	1	Grm.	Fluorcalcium	gab	1,742	schwefelsauren Kalk.
II.	1	„	„	„	1,744	„ „
III.	1	„	„	„	1,745	„ „
IV.	1	„	„	„	1,744	„ „
V.	1	„	„	„	1,7435	„ „
VI.	1	„	„	„	1,7435	„ „

Im Mittel 1,7436.

Nimmt man das Aequivalent des Fluors zu 237,5 oder gleich 19 an, so sollte der Rechnung nach 1 Grm. Fluorcalcium 1,74358 schwefelsauren Kalk liefern, was mit dem Mittel der 6 Versuche fast übereinfällt. Es ergiebt sich hieraus, dafs das Aequivalent des Fluors 237,5 (O = 100) oder 19 (H = 1) ist.

Andere Versuche, welche Louyet mit künstlich dargestellten Fluorverbindungen, z. B. Fluorcalcium, Fluorbarium, Fluorblei anstellte, führten beinahe zu dem nämlichen Resultat. Die geringen Differenzen, welche sich bei diesen Salzen zeigen, rühren entweder davon her, dafs beim Auswaschen die Salze theilweise in saure und basische zersetzt werden, wie das Fluorbarium, theils dafs diese Salze eine gewisse Menge von Fluorwasserstoffsäure sehr fest halten, so dafs sie selbst beim Glühen nicht entweicht.

Louyet hält das gleich 237,5 (oder 19) gefundene Aequivalent für eine neue Bestätigung seiner Ansicht, dafs das Fluor nicht sowohl dem Chlor analog sich verhält, sondern dafs es vielmehr für sich eine eigene Klasse bildet, welche dem Sauer-

stoff, Schwefel etc. nahe gesetzt werden mufs, Körpern also, deren Aequivalente Multipla von dem des Wasserstoffs sind.

Ueber die Zusammensetzung des Stearins;

von *G. Arzbächer.*

Veranlafst durch die verschiedenen Angaben über die Zusammensetzung des Stearins in Gmelin's Handbuch der Chemie (IV. Bd. Seite 200), was um so auffallender war, da diese widersprechenden Resultate von den ausgezeichnetsten Chemikern herrührten, unternahm ich einige Verbrennungen von Stearin aus Ochsen- und Hammeltalg.

Die Art, wie ich das Stearin aus beiden Talgarten erhielt, war die gewöhnliche. Beide Fette, wovon der Ochsentalg bei 47° C. und der Hammeltalg bei 50° C. schmolz, wurden im Wasserbade geschmolzen und mit Aether geschüttelt. Nach dem Erkalten wurde letzterer von den Krystallen abgegossen, das Stearin zwischen Papier gepreſst und auf dieselbe Weise noch 4—5mal behandelt. Das so erhaltene Präparat war, nachdem es im Wasserbade zur Verjagung des Aethers längere Zeit erhitzt und der Schmelzpunkt constant bei beiden Stearinen bei 60,6° C. gefunden worden war, blendend weifs, leicht zerbrechlich und pulverisirbar.

So vorbereitet der Verbrennung unterworfen, zeigten die Resultate, dafs für jedes einzelne Stearin eine eigene Formel existirt.

Das Stearin aus Ochsentalg lieferte:

1) 0,288 Grm. Stearin gaben 0,335 HO und 0,831 CO_2.
2) 0,233 „ „ „ 0,257 „ „ 0,672 „
3) 0,259 „ „ „ 0,285 „ „ 0,750 „
4) 0,185 „ „ „ 0,207 „ „ 0,534 „

Diefs giebt in Procenten :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
C	78,67	78,62	78,95	78,72	78,74
H	12,22	12,23	12,22	12,43	12,27
O	9,11	9,19	8,83	8,85	8,99
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Stearin aus Hammeltalg lieferte :

1) 0,262 Grm. Stearin gaben 0,290 HO und 0,732 CO_2.
2) 0,209 » » » 0,229 » » 0,587 »
3) 0,235 » » » 0,258 » » 0,661 »
4) 0,208 » » » 0,234 » » 0,584 »

Diefs giebt in Procenten :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
C	76,18	76,60	76,68	76,57	76,50
H	12,28	12,17	12,17	12,50	12,28
O	11,54	11,23	11,15	11,03	11,22
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Bei sämmtlichen Verbrennungen war zuletzt Sauerstoff angewandt worden und bevor die vierte Verbrennung gemacht wurde, hatte ich das Stearin nochmals aus Aether umkrystallisirt, so dafs man von seiner Reinheit völlig überzeugt seyn konnte. Einige Grm. der trockenen Destillation unterworfen, lieferten ein Destillat, das mit Wasser gekocht, mit Silber, Blei und Quecksilbersalzen keine Spur Fettsäure zu erkennen gab.

Man sieht, dafs die Analyse des Stearins aus Ochsentalg vollkommen mit den Analysen Chevreul's und Lecanu's übereinstimmt; denn sie fanden in 100 Stearin (C = 75) :

	Chevreul	Lecanu
C	78,78	78,74
H	11,77	12,27
O	9,45	8,99
	100,00	100,00.

Sie hatten also zu ihren Untersuchungen Stearin aus Ochsentalg angewandt. Liebig und Pelouze hingegen mufsten Stearin

aus Hammeltalg bei ihren Analysen gehabt haben, denn sie fanden :

C	76,60	76,50
H	12,29	12,28
O	11,11	11,22
	100,00	100,00.

Somit bestände das Stearin aus Ochsentalg aus 1 At. Glycerin mit 2 At. Talgsäure minus 8 At. HO; das aus Hammeltalg aus 1 At. Glycerin mit 2 At. Talgsäure minus 4 HO.

Die Formel des ersteren wäre demnach : C_{142} H_{134} O_{12}, die des letztern : C_{142} H_{138} O_{16} und die theoretische Zusammensetzung des Stearins aus :

	Ochsentalg		Hammeltalg
C_{142}	78,74	C_{142}	76,21
H_{134}	12,39	H_{138}	12,34
O_{12}	8,87	O_{16}	11,45
	100,00		100,00.

100 Theile würden bei der Verseifung daher liefern :

	Ochsentalg	Hammeltalg
Talgsäure	98,15	94,90
Glycerin	8,50	8,23
	106,65	103,13.

(Siehe Gmelin Bd. IV, S. 200.)

Ueber die Destillationsproducte der Milchsäure und des milchsauren Kupferoxyds;

von *Engelhardt.*

Wird die höchst concentrirte Milchsäure in einer Retorte einer Temperatur von 130—140° ausgesetzt, so destillirt, jedoch nur äufserst langsam, eine saure, wässerige, etwas brenzlich riechende

Flüssigkeit über. Es ist verdünnte Milchsäure, wie mir die Analyse des Zink- und Kalksalzes gezeigt hat. Läfst man diese Temperatur bis kein Wasser mehr übergeht, wozu längere Zeit gehört, darauf einwirken und erkalten, so bleibt in der Retorte eine feste, amorphe, braungelbe Masse, welche schon unter dem Siedepunct des Wassers schmilzt, beim Erkalten zähe und fadenziehend wird, einen äufserst bittern Geschmack besitzt und sich in Weingeist, sowohl in gewöhnlichem als in absolutem, in jedem Verhältnifs löst. Es ist die von Pelouze *) beschriebene wasserfreie Milchsäure: $C_{12} H_{10} O_{10}$. Die wasserhaltige Säure hat durch diese Behandlung 1 Aequivalent Wasser verloren. Die Entwässerung findet viel rascher, ohne dafs dadurch etwas beeinträchtigt würde, bei 180—200° statt, jedoch destillirt bei dieser höhern Temperatur mehr Milchsäure unverändert mit über, wie denn überhaupt die Milchsäure, wird der Uebergang erleichtert, indem man einen festen, eckigen Körper, z. B. einen Platindraht hineinwirft, bei 200° ohne Zersetzung destillirt werden kann. Sie kommt förmlich in's Kochen. Wird die wasserfreie Säure kurze Zeit mit Wasser gekocht, so löst sich äufserst wenig darin auf und das Aufgelöste scheidet sich beim Erkalten beinahe vollständig aus, so dafs die Flüssigkeit milchig wird, jedoch gibt sich nach dem Absetzen die Spur noch aufgelöster Säure durch den bittern Geschmack der Flüssigkeit zu erkennen. Aus der weingeistigen Lösung wird daher die wasserfreie Säure durch Wasser in Form von Flocken, welche sich nach und nach zu Tropfen vereinigen, gefällt. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser, durch längeres Stehenlassen an feuchter Luft wird die wasserfreie Säure in gewöhnliche zurückgeführt. Diese Umwandlung geschieht sehr schnell durch Behandlung mit Alkalien und alkalischen Erden und durch die Analyse des Kalksalzes, Darstellung der gewöhnlichen Säure aus der-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 3. sér. T. VII, p. 1.

selben und Uebertragung auf andere Basen, wie Zinkoxyd etc., glaube ich die Richtigkeit der Annahme von Pelouze über ihre Zusammensetzung aufser Zweifel gestellt zu haben. Kohlensaure Kalkerde und Baryterde werden selbst beim Kochen nur langsam davon zersetzt. Die wasserfreie Milchsäure kann einer Temperatur von 240° ausgesetzt werden, ohne sich zu verändern. Die Zersetzung beginnt bei 250° und ist bei 260° in vollem Gang. Es entwickelt sich Kohlenoxydgas, welchem, wenn die Temperatur auf 260° bis zu Ende der Operation festgehalten wird, nur 3—4 Volumprocente *) Kohlensäure beigemengt sind. Die gänzliche Abwesenheit von Kohlenwasserstoff habe ich durch Verbrennung der Gase mit Kupferoxyd und durch Behandlung mit Sauerstoff und Platinschwarz dargethan. In den stark abgekühlten Vorlagen verdichtet sich eine gelbliche Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit Krystalle absetzt, unter Umständen zu einem krystallinischen Magma erstarrt. In der Retorte bleibt eine leicht verbrennliche, stark glänzende Kohle, deren Menge 1—2 pC. beträgt, zurück. Eine Untersuchung des Inhalts der Vorlagen ergab, dafs sie Aldehyd (es liefsen sich schöne Silberspiegel darstellen, auch war die Reaction mit Kali vollständig überzeugend), Lactid, Citraconsäure und gewöhnliche, wasserhaltige Milchsäure enthielten. Lacton und Aceton, welches nach Pelouze bei der Destillation entstehen soll, konnte ich, trotz der sorgfältigsten Versuche, nicht auffinden und andererseits mufs es auffallen, dafs der so wohl characterisirte und in bedeutender Menge vorhandene Aldehyd von ihm nicht beobachtet worden ist. Behandelt man die Flüssigkeit mit wenig Wasser, so löst sie sich theilweise darin auf (Aldehyd und wasserhaltige Milchsäure), ein

*) Bei der Gasuntersuchung hat man die Vorlagen mit besonderer Sorgfalt, z. B. durch Schnee und Kochsalz, abzukühlen, weil sonst Aldehyd, welches, wie ich gleich anführen werde, bei der Destillation gebildet wird, die Quantität der Kohlensäure anscheinend bedeutend vermehren kann. Dafs Kohlensäure wirklich vorhanden, ist durch Kalkwasser erwiesen.

anderer Theil scheidet sich in Form eines klaren gelblichen, anfänglich leicht beweglichen Oeles aus und sinkt zu Boden. Läfst man das Wasser längere Zeit damit in Berührung, so wird die Menge des Oeles immer geringer und nach einigen Tagen ist es unter Zurücklassung von wenigen schmierigen Kryställchen, welche nach längerer Zeit sich ebenfalls auflösen, verschwunden. Schneller erfolgt diese Erscheinung, wenn man viel Wasser hinzubringt und tüchtig schüttelt, oder gar erwärmt. Das Oel besteht aus Lactid, Citraconsäure und etwas wasserhaltiger Milchsäure. Dafs keine wasserfreie Milchsäure als solche destillirt, geht daraus hervor, dafs, wenn man den Inhalt der ersten Vorlage (in der zweiten findet man nur Aldehyd) erstarren läfst und mit Weingeist behandelt, wo Lactid zurückbleibt, die weingeistige Lösung mit Wasser verdünnt werden kann, ohne dafs etwas niedergeschlagen würde. Höchstens wird die Flüssigkeit von noch etwas aufgelöstem und durch Wasser niedergeschlagenem Lactid milchig.

Aldehyd. Um dieses zu gewinnen, wurde die Flüssigkeit oder der Krystallbrei im Wasserbade auf 100° (die Krystalle lösen sich beim Erwärmen auf) erhitzt, der eine, zwei Fufs lange Schenkel der in einem rechten Winkel gebogenen Glasröhre stark abgekühlt und wasserfreier Aether vorgeschlagen, welcher ebenfalls kalt erhalten wurde. Durch nachheriges Einleiten von trockenem Ammoniakgas erhielt ich beträchtliche Quantitäten Aldehydammoniak.

Analyse.

0,173 Grm. Substanz gaben, mit chroms. Bleioxyd unter den nöthigen Vorsichtsmafsregeln verbrannt, 0,249 CO_2 und 0,183 KO.

0,1975 Grm. Subst. lieferten 0,718 Platinsalmiak = 0,0458 N und 0,3118 metallisches Platin = 0,0467 N.

	gefunden		die Formel: NH_3, $C_4H_4O_3 = 61$	verlangt:
C	39,25			39,34
H	11,73			11,48
N	23,19	aus Platin berechnet	23,65	22,95
O	25,83			26,23
	100,00			100,00.

Lactid. Die durch das Erhitzen bräunlich gewordene Flüssigkeit erstarrt in den meisten Fällen wieder zu einem Magma. Man bringt den Krystallbrei auf ein Filter, wäscht, bis die Kryställchen vollkommen weifs sind, mit kaltem absolutem Alkohol, in welchem sie sehr schwer löslich, aus und entfernt diesen durch Pressen zwischen Papier. Das Laktid ist rein; um jedoch ganz sicher zu seyn und schöne grofse Krystalle zu erhalten, braucht man es nur noch einmal in möglichst wenig kochendem absolutem Alkohol zu lösen und erkalten zu lassen. Das, was beim Erkalten nicht herauskrystallisirt, ist verloren, indem es durch Eindampfen oder auch beim freiwilligen Verdunsten in gewöhnliche Milchsäure verwandelt wird. Die Krystalle zerfallen beim Trocknen in lauter Bruchstücke, so dafs eine genaue Winkelbestimmung unmöglich. Sie gehören höchst wahrscheinlich dem 2- und 1gliedrigen System an, zeigen rhombischen Habitus und viel Aehnlichkeit mit denen des Eisenvitriols. Das Lactid sintert bei 120° etwas zusammen, kann bei dieser Temperatur sublimirt werden, jedoch geht es langsam von Statten. Bei höherer Temperatur schmilzt es, sublimirt rascher und bei 250° liefert es dieselben Zersetzungsproducte wie die wasserfreie Milchsäure. Ein Versuch, den ich angestellt habe, zeigt, dafs der Bildungs- und Zersetzungspunkt des Lactids nicht weit auseinander liegen können. Ich setzte wasserfreie Milchsäure mehrere Tage einem der Zersetzungstemperatur sehr nahe liegenden Hitzgrad (240—245°) aus, um noch ein Aequivalent Wasser auszutreiben und so Lactid zu gewinnen, allein es war keine Spur davon aufzufinden, erst bei der Entwicklung von Gasen

beginnt die Bildung von Lactid, und man kann wohl annehmen, dafs das Aldehyd etc. secundäre Zersetzungsproducte der Milchsäure sind, dafs sie aus Laktid entsprungen. Wie angeführt, findet man wasserhaltige Milchsäure unter den Destillationsproducten, keine wasserfreie; die letztere ist nicht flüchtig, wohl aber die erstere; diese wird aber gebildet, indem ein Theil der wasserfreien Milchsäure, ein Aequivalent Wasser verlierend, in Lactid verwandelt wird, während ein anderer Theil wasserfreier Säure, dieses Wasser aufnehmend, als wasserhaltige Säure destillirt.

Das Lactid verhält sich gegen Wasser, Alkalien, alkalische Erden etc. ganz wie die wasserfreie Milchsäure; es wird in wasserhaltige Säure zurückgeführt. In kochendem Wasser ist es jedoch löslicher als die wasserfreie Milchsäure und *scheidet* sich grofsentheils beim Erkalten in Nädelchen wieder aus. Es ist geruch- und geschmacklos, schmeckt jedoch durch Aufnahme von Wasser bald stark sauer.

0,395 Grm. in luftleerem Raum getrockneter Lactid mit chroms. Bleioxyd verbrannt gaben : 0,721 CO_2
0,202 HO.

	gefunden	die Formel : C_6 H_4 O_4 verlangt :
C	49,87	50,00
H	5,67	5,56
O	44,46	44,44
	100,00	100,00.

Citraconsäure. Diese tritt nur in geringer Menge auf. Um sie zu gewinnen, destillirt man das Filtrat und sättigt das bei 220° übergehende Destillat mit kohlensaurem Baryt. (Wollte man die weingeistige Lösung direct mit BaO, CO_2 sättigen, so würde man die bedeutende Menge Milchsäure mit neutralisiren müssen und aufserdem einen Verlust erleiden, da eine gröfsere Menge milchsaurer Baryt die Krystallisation des citraconsauren

Salzes aufserordentlich erschwert.) Das in Weingeist ganz unlösliche Salz fällt als krystallinischer Brei nieder. Man löst diesen in kochendem Wasser, aus welcher Lösung der citraconsaure Baryt beim Erkalten in schön perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Die Krystallblättchen werden am gröfsten, wenn man die Lösung so weit eindampft, dafs sich eine Salzkruste auf der Oberfläche zeigt. Die Eigenschaften des Salzes stimmen vollständig mit denen des aus Citronensäure dargestellten überein.

Analyse des Barytsalzes.

Verbrennung.

I. 0,261 Grm. Substanz, bei 100° entwässert, gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt : 0,216 CO_2 und 0,0425 HO.

II. 0,271 Grm. bei 100° entwässert lieferten : 0,227 CO_2 und 0,047 HO.

Barytbestimmung.

Das Salz wurde durch Glühen zersetzt und in BaO, SO_3 verwandelt.

I. 0,2395 Grm. Substanz gaben 0,2095 BaO, SO_3.

II. 0,144 „ „ „ 0,127 „ „

	gefunden I.	gefunden II.	die Formel : $BaO, C_8 H_2 O_8$ verlangt :
C	22,57	22,80	22,61
H	1,81	1,93	1,51
O	18,15	17,40	18,09
BaO	57,47	57,87	57,79
	100,00	100,00	100,00.

Krystallwasserbestimmung.

I. 0,320 Grm. Subst., bei 100° behandelt, verloren 0,0475 HO = 14,82 pC.

II. 0,1725 Grm. Subst., bei 100° behandelt, verloren 0,0250 HO = 14,49 pC.

III. 0,3215 Grm. Subst., bei 100° behandelt, verloren 0,048 HO = 14,93 pC.

IV. 0,210 Grm. Subst., bei 100° behandelt, verloren 0,030 HO = 14,29 pC.

0,3345 Grm. aus Citronensäure dargestellten Salzes, bei 100° behandelt, verloren 0,049 HO = 14,65 pC.

2½ Aequivalent nach der angeführten Formel verlangen 14,63.

Die Zusammensetzung des Salzes würde demnach durch die Formel :

$$2\ (BaO,\ C_5\ H_2\ O_3) + 5\ HO,$$

oder was wahrscheinlicher ist, indem man die Citraconsäure als zweibasisch betrachtet, durch die Formel :

$$\left.\begin{matrix} BaO \\ BaO \end{matrix}\right\} C_{10}\ H_4\ O_6 + 5\ HO$$

ausgedrückt werden.

Das Salz wird erst bei sehr hoher Temperatur zersetzt und es erfährt durch die Entwässerung keine Veränderung, namentlich behält es seinen Glanz.

Milchsäure. Sie bleibt als wasserfreie Säure gewöhnlich mit etwas wasserhaltiger vermischt, je nachdem sie bei der Destillation der Citraconsäure ihr Wasser verloren, in der Retorte zurück. Die Darstellung und Analyse des Kalk- und Zinksalzes läfst über ihre Natur keinen Zweifel. Sie kann, wie sich von selbst versteht, von Neuem zur Gewinnung von Aldehyd, Lactid etc. verwandt werden.

Bei einem Versuch, wo 19,5 Grm. wasserfreier Milchsäure bei einer Temperatur von 260° zersetzt wurden und welcher 8 Stunden dauerte, erhielt ich 12,2 pC. Aldehyd, 14,9 pC. Laktid. 1 pC. Kohle blieb in der Retorte zurück. Mehrere Versuche, bei derselben Temperatur angestellt, ergaben annähernde Resultate.

Eine quantitative Verschiedenheit stellt sich bei Erhöhung der Temperatur über 260°, z. B. 300° und darüber, heraus.

Die Menge des Lactids und der Milchsäure vermindert, die des Aldehyds vermehrt sich. Da die Gasentwicklung viel stürmischer ist, so mufs man, soll die Vermehrung des letztern direct nachgewiesen werden, die Abkühlung der Gase sehr sorgfältig vornehmen. Die Zersetzung ist also vollständiger. Das gebildete Lactid wird grofsentheils durch die weit über dem Sublimationspunct gelegene Temperatur in Aldehyd und Kohlenoxyd zersetzt. — Die Zersetzung der Milchsäure stellt sich also ganz einfach heraus. Sie, oder vielmehr das aus ihr zuerst entstehende Lactid, zerlegt sich bei höherer Temperatur gerade auf in 2 Aequivalente Kohlenoxyd und ein Aequivalent Aldehyd.

1 Aeq. Aldehyd	C_4 H_4	O_2
2 „ Kohlenoxyd	C_2	O_2
1 „ Lactid	C_6 H_4	O_4.

Das Vorhandenseyn von Kohlensäure und die Zusammensetzung der Citraconsäure deuten darauf hin, dafs bei der Destillation noch ein wasserstoffreicher Körper gebildet wird, doch ist es mir nicht gelungen, ihn aufzufinden, wie denn auch seine Menge sehr gering seyn mufs.

Die Zersetzung des entwässerten *milchsauren Kupferoxyds* zerfällt in zwei Stadien. Im ersten Stadium, welches zwischen 200—210° beginnt, entwickelt sich Kohlensäure und in der Vorlage erscheint Aldehyd mit etwas wasserhaltiger Milchsäure (wahrscheinlich dem wenigen noch im Kupfersalz enthaltend gewesenen Krystallwasser ihre Entstehung verdankend) vermischt. Der Sauerstoff des Kupferoxyds, welcher die Ursache seyn mufs, dafs die Zersetzung bei einer niedrigern Temperatur vorgeht als die der Milchsäure, hat das CO in CO_2 übergeführt. Die Gasentwicklung, welche anfangs bei 210° stark war, wird nach und nach schwächer und hört zuletzt ganz auf. In der Retorte befindet sich jetzt metallisches Kupfer und wasserfreie Milchsäure, deren Zersetzung zwischen 250—260° das zweite Stadium ausmacht. Ich glaube nach diesem die Darstellung des Aldehyds

aus Milchsäure oder einem milchsauren Salz mit schwacher Basis empfehlen zu können. Die Salze mit starker Basis, wie das Kalksalz, liefern ganz andere Producte. Hierüber in einer später zu veröffentlichenden Abhandlung.

Untersuchung einiger Weinsorten der Bergstraße zur Vergleichung ihres Werthes;

von *R. Kersting.*

No. 1. 1834r Postmeister Werle.
„ 2. 1846r Rottberger, Auerbacher, Louis Guntrum.
„ 3. 1834r Heckler.
„ 4. 1834r Riesling, Hemsberg.
„ 5. 1846r Riesling, Heckler.
„ 6. 1846r Heckler.
„ 7. 1846r Riesling, Auerbacher Rott.

	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.	No. 5.	No. 6.	No. 7.
Wasserfreier Weingeist	8,22	10,44	9,05	8,81	9,97	10,55	10,66
Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$)	0,28	0,46	0,20	0,15	0,18	0,23	0,22
Extractstoff und Salze	1,29	1,27	1,20	0,83	0,93	1,16	1,64
Freie Weinsäure (ca)	0,81	0,71	0,69	0,67	0,61	0,65	0,60
Wasser	89,40	87,12	88,86	89,54	88,31	87,41	86,88
Summe	100,00	100	100	100	100	100	100
Spec. Gewicht	0,9936	0,9933	0,9934	0,9930	0,9916	0,9918	0,9924.

Nach diesen Zahlen dürften sich die Werthe folgender Gestalt ordnen, wobei natürlich das Arom, dessen Güte sich chemisch nicht bestimmen läßt, bedeutend maaßgebend eingreifen kann: Der beste Wein No. 7, darauf No. 2, 5, 6, 3, 4, 1.

Die Weine von 1834 (No. 1, 3, 4) haben durchgängig den geringsten Gehalt an werthgebenden Bestandtheilen und die meiste Säure.

In runden Zahlen bestehen obige Sorten aus :

1 festen Bestandtheilen (d. i. $^1/_{10}$ Zucker, $^3/_{10}$ Säure, $^6/_{10}$ Extractstoff und Salzen).

5 Weingeist.

40 Wasser.

Verfahren der Bestimmung.

1. Weingeist.

Von 234,3 Grm. des Weines wurden 50 bis 70 Grm. langsam abdestillirt und aus dem spec. Gewicht des Destillates der Weingeistgehalt berechnet.

2. Zucker

läfst sich nach Trommer durch Reduction einer alkalischen Kupferoxydlösung bestimmen.

Vorschrift zur Kupferlösung. Man löse 40 Grm. krystallisirten Kupfervitriol in 160 Grm. Wasser, ferner 160 Grm. neutrales weinsteinsaures Kali in 160 Grm. Wasser, schütte die abgekühlten Lösungen zusammen, mische dazu 560 Grm. Natronlauge von 1,12 spec. Gew. und so viel Wasser, dafs das Ganze 1000 Cubikcentimeter beträgt.

Reduction des Kupferoxydes. Von der Kupferlösung bringe man 10 Cubikcentimeter in einen Glaskolben, verdünne sie mit 20 bis 30 CC. Wasser und erhitze zum Sieden. Wird nun der Wein aus einem in Cubikcentimeter getheilten Tropfglas in kleinen Mengen zugesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit anfangs grün, wird trübe, es scheidet sich Kupferoxydul als feines, gelb bis roth gefärbtes Krystallpulver aus, während sich die grüne Farbe der Flüssigkeit mehr und mehr verliert. Man sehe darauf, dafs die Flüssigkeit immer stark alkalisch bleibe. Glaubt

man Wein genug zugesetzt zu haben, so erfährt man diefs, indem man die abfiltrirte Lösung auf Kupferoxyd prüft.

Bei gewöhnlichem Filtriren wird zu viel Zeit und Flüssigkeit verbraucht. Man kommt schnell zu genauem Resultat durch Anwendung eines Papiers, welches mit concentrirter Lösung von Blutlaugensalz getränkt und nachher getrocknet ist. Auf dieses legt man einen schmalen doppelten Streifen Filtrirpapier und betupft denselben mit einem Tropfen der trüben Flüssigkeit. Das Gelöste dringt durch, näfst das Blutlaugensalz und färbt es roth, wenn noch Kupfer in Lösung ist.

Man weifs jetzt, wie viel Wein zur Zersetzung von 10 CC. Kupferlösung nöthig war. Wenn man dieselbe Menge Kupferlösung mit reinem Zucker zersetzt, so braucht man wieder eben so viel Zucker, als in der gemessenen Menge Weins enthalten war.

Vorschrift zur Zuckerlösung. Wein enthält Traubenzucker (C_{12} H_{12} O_{12} trocken). Die Anwendung des Rohrzuckers ist meist bequemer und giebt dieselben Resultate. Auf folgende Weise bereitet man sich eine Zuckerlösung, welche genau den Werth von 1 pC. Traubenzucker enthält: 9½ Grm. reiner krystallisirter Rohrzucker (C_{12} H_{11} O_{11}) wird in 30 Grm. Wasser gelöst, mit 2 Grm. concentrirter Schwefelsäure einige Minuten gekocht, dann die Säure mit Kalilauge neutralisirt und das Ganze mit Wasser zu 1000 CC. verdünnt.

3. Extractstoffe und Salze

ergaben sich summarisch durch Eintrocknen von 5 bis 6 Grm. Wein bei 100° und Abzug des auf andere Weise bestimmten Zuckers und der Weinsäure.

4. Weinsäure.

Die freie, sauer schmeckende Säure ist hauptsächlich für den Werth des Weines von Wichtigkeit. Sie wurde durch Neu-

tralisation von 50 Grm. Wein mit einer Kalilösung bestimmt, welche das Aequivalent von 1 pC. krystallisirter Weinsäure enthielt. Die verbrauchten Mengen ergaben direct den Gehalt an freier Säure.

Vorschrift zur Bereitung der Kalilösung. Ein Grm. reine krystallisirte Weinsteinsäure mit 99 Grm. Wasser giebt die Lösung von 1 pC. Säuregehalt. Von dieser werden 100 Theile abgemessen und mit einigen Tropfen wässeriger Lackmustinctur gefärbt. Man setzt nun aus dem graduirten Mefsglase so lange Kalilauge von beliebiger Stärke zu, bis die rothe Farbe in blau übergeht und neutrales Lackmuspapier in keiner Weise mehr verändert wird.

Wenn die verbrauchte Menge der Lauge mit Wasser zu 100 Theilen verdünnt wird, so sättigen 100 Thle. Weinsäurelösung gerade 100 Thle. Lauge, letztere enthält also das Aequivalent von 1 pC. Weinsäure.

5. Der Wassergehalt

ergiebt sich durch Abzug der gefundenen Bestandtheile von der Gesammtsumme des Weines.

6. Die Bestimmung des spec. Gewichts

giebt zwar keinen Anhaltspunct für die Werthbestimmung des Weines, wohl aber nützt sie zur Controle der Untersuchung.

Notiz über die Einwirkung von Chlor auf Anilsäure;

von Dr. *John Stenhouse.*

In den meisten Lehrbüchern der Chemie findet man angegeben, dafs Anilsäure von Chlor nicht angegriffen wird. Diefs ist indessen unrichtig, denn wenn man Anilsäure mit einer

Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure digerirt, so wird dieselbe rasch in Chloranil verwandelt, ohne dafs hierbei gleichzeitig Chlorpikrin entsteht. Leitet man einen Strom von Chlorgas durch eine heifs gesättigte Lösung von Anilsäure, so wird die Säure leicht angegriffen und bei einer mehrere Tage fortgesetzten Einwirkung verwandelt sich dieselbe vollständig in Chloranil. Beim Kochen von Anilsäure mit einem Ueberschufs von unterchlorigsaurem Kalk bildet sich kein Chlorpikrin und die Lösung nimmt eine dunkelbraune Farbe an. Durch Sättigen der Lösung mit Salzsäure scheiden sich einige Flocken ab, die sich zu einem unkrystallisirbaren Harz vereinigen. Die Einwirkung von Chlor bietet daher ein einfaches Mittel dar, um Anilsäure von Pikrinsalpetersäure, Oxypikrinsäure oder Chrysamminsäure zu unterscheiden und eine Beimengung von selbst geringen Mengen dieser Säuren zu entdecken, indem die Gegenwart der kleinsten Menge derselben durch die augenblickliche Bildung von Chlorpikrin angezeigt wird.

Notiz über die Nichtexistenz des Crotonins;

von *Fr. Weppen.*

Nach der Vorschrift von Brandes soll zur Darstellung des Crotonins vom Crotonsamen ein Auszug mit Alkohol bereitet, der Alkohol gröfstentheils destillirt und der Rückstand mit Wasser und Magnesia gekocht werden. Der Niederschlag wird dann mit Alkohol ausgezogen, nach dessen Filtration beim Verdunsten das Crotonin krystallisirt.

Diese gewonnenen Krystalle reagiren zwar alkalisch, aber sie lassen sich auf Platinblech nicht vollständig verbrennen und neutralisiren Säuren nicht. Digerirt man dieselben mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich auf der Oberfläche eine ölige

Schicht ab, welche, gehörig gewaschen, sich in heifsem Alkohol mit Leichtigkeit auflöst und dieser Auflösung eine saure Reaction ertheilt. Beim Erkalten des Alkohols scheidet sich die Substanz zum Theil butterartig wieder ab. Kohlensaures Natron löst dieselbe leicht auf und giebt damit eine Seife.

Demnach ist der vermeintliche Crotonin wohl nichts anderes, als eine Talkerdeseife, die alkalisch reagirt.

Californisches Gold.

(Aus einem Briefe von Dr. Hofmann an J. L.)

Die verschiedenen Proben des californischen Goldes sind sehr ungleich. Das Metall bietet hinsichtlich des Vorkommens die allergröfste Mannigfaltigkeit dar; man findet es als feinen Staub und als nufsgrofse Stücke. Ich habe Klumpen gesehen, welche zwischen zwei und drei Unzen wogen. Allein die grofse Mehrzahl der Proben, welche ich in Händen hatte, bestand aus unregelmäfsig geformten Blättchen von der Gröfse gewöhnlicher Stecknadelköpfe. Diese Blättchen sind stets mit einer gröfseren oder kleineren Menge Eisenstaub gemengt, welcher sich mittelst eines Magneten entfernen läfst. Die anliegende Probe, welche ich der Güte des Herrn Dr. John Forbes verdanke, ist aus einer Kiste genommen, welche viele Pfunde enthielt. Diese Sendung bestand beinahe vollständig aus den kleinen Blättchen. Hier und da kamen indessen Klümpchen vor von der Gröfse eines Gerstenkernes und selbst darüber hinaus.

Für die folgende Analyse wurden die Goldkörnchen sorgfältig von dem Eisenstaube getrennt. Das Gold wurde mittelst Oxalsäure niedergeschlagen.

Es ergab sich :

Gold	89,61
Silber	10,05
	99,66.

Was an 100 fehlt, ist Kupfer und Eisen, welches indessen nicht quantitativ bestimmt wurde.

Die Körner sind demnach eine nahezu reine Legirung von Gold und Silber. Mehrere Analysen durchaus verschiedener Proben haben ganz ähnliche Resultate geliefert.

Nickel- und Kobalttrennung.

Bei Liebig's vortrefflicher Methode *), Nickel und Kobalt quantitativ zu trennen, dadurch, dafs man beide Metalle in Kaliumcyanür-Verbindungen verwandelt und das Nickel dann durch Quecksilberoxyd fällt, kann man sich des salpetersauren Quecksilberoxyduls bedienen, um nachher auf eine bequeme Weise das Kobalt auszufällen und direct dem Gewicht nach zu bestimmen. Man neutralisirt die Flüssigkeit, woraus durch Quecksilberoxyd das Nickel gefällt ist und welche das Kobalt als Kaliumkobaltcyanid enthält, sorgfältig mit Salpetersäure und mischt eine möglichst neutralisirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hinzu. Hierdurch wird alles Kobalt als Quecksilberkobaltcyanid gefällt in Gestalt eines weifsen, schweren Niederschlags, der sich leicht abfiltriren und auswaschen läfst. Man braucht ihn dann nur unter Luftzutritt zu glühen, um ihn in schwarzes Kobaltoxyd zu verwandeln. *W.*

*) Diese Annal. Bd. 65, S. 244.

Ausgegeben den 14. Juli 1849.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXX. Bandes drittes Heft.

Untersuchung einiger chlorhaltigen Zersetzungsproducte der Benzoësäure;

von *Eduard Saint-Evre.*

Leitet man in eine wässerige Lösung von benzoësaurem Kali, welche einen starken Ueberschufs von kaustischem Alkali enthält (am besten auf 6 Benzoësäure 20 Potasche, 30—35 Wasser) einen Strom von Chlorgas, so bemerkt man, dafs die Flüssigkeit nach einiger Zeit eine gelbe, dann eine grünlichgelbe, hellgrüne, zuletzt wieder eine gelbliche Farbe annimmt, worauf ein reichlicher Absatz einer graulichen, krystallinischen Masse entsteht. Während der ganzen Dauer der Operation entwickelt sich reichlich Kohlensäure. Der Niederschlag enthält: 1) chlorsaures Kali, dessen Krystallform durch die Gegenwart der organischen Substanz vollständig verändert ist, indem es lange, 4seitige Prismen darstellt, die hart und brüchig sind, 2) eine kleine Menge unverändertes benzoësaures Kali, 3) das Kalisalz einer neuen Säure.

Man versetzt die Masse mit ihrem halben Volum Wasser, sättigt die Flüssigkeit bei gelinder Wärme mit Kohlensäure, neutralisirt zuletzt mit wenig verdünnter Salzsäure und kocht das Ganze. Allmählig löst sich der Niederschlag auf und zugleich erscheint eine ölartige, gegen 115° schmelzende, schwach gelblich gefärbte Substanz, die je nach der Concentration der wäs-

serigen Lösung auf dieser schwimmt oder am Boden des Gefäfses liegt. Man gieſst die Flüssigkeit ab, worauf das Oel beim Erkalten schnell fest wird. Die so dargestellte rohe Säure ist hart, brüchig, nur wenig gelblich gefärbt; sie hält indessen noch beträchtliche Mengen von Benzoësäure zurück, wovon man sie durch wiederholtes Schmelzen in siedendem Wasser befreit, worauf man sie durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol oder einer Mischung von Aether und Alkohol reinigt.

Die reine Säure stellt mikroscopische, blumenkohlartig gruppirte Krystalle dar; unter dem Mikroscop erscheinen diese als 4seitige, zugespitzte Prismen. Sie schmilzt bei 150°. Das spec. Gewicht der geschmolzenen Säure ist 1,29. Sie siedet bei 215°. Sie ist ohne Zersetzung flüchtig und setzt sich bei der Destillation in flachen, fettglänzenden Nadeln ab. Sie besitzt einen starken, durchdringenden Geruch, besonders im geschmolzenen Zustande, ähnlich demjenigen, welchen die meisten gechlorten Körper zeigen, aber vollkommen verschieden von dem der Benzoësäure. Durch die Analyse ergab sich folgende Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden				
C_{12}	50,00	49,72	51,51	50,09	„	50,06
H_5	3,47	2,87	3,70	3,50	„	3,39
Cl	24,30	23,80	23,54	23,73	23,72	24,15
O_4	22,23	„	„	„	„	„
	100,00.					

Wie man sieht, gehört die Säure ihrer Zusammensetzung nach der Reihe der Phensäure an; ersetzt man in Gedanken das Chlor durch Wasserstoff, so erhält man: $C_{12} H_6 O_4$, welche Formel zu der des Phenylhydrats: $C_{12} H_6 O_2$ in dem nämlichen Verhältnifs steht, wie die Säuren zu den dazu gehörigen Aldehyden.

Von diesem Gesichtspunct ausgehend, habe ich der Säure anfangs den Namen gechlorte Phenylsäure gegeben. Das Studium

der Reactionen dieser Säure veranlafste mich, für sie den Namen *Chlornicëinsäure* vorzuschlagen. Die Chlornicëinsäure verbindet sich bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure mit derselben und man kann daraus ein lösliches Barytsalz erhalten, dessen Formel wahrscheinlich analog der Formel der Benzoëunterschwefelsäure, nämlich: $2SO_3$, C_{12} H_4 Cl O_3, BaO, HO ist.

Behandelt man die Säure mit rauchender Salpetersäure, so entsteht eine salpetersäurehaltige Säure, auf welche ich später zurückkommen werde.

Bei der Destillation über Kalk oder Baryt erhält man zwei Kohlenwasserstoffe, von welchen der erste flüssig, der zweite fest ist. Die Säure widersteht der längeren Einwirkung des trocknen Chlorgases, sowie der chlorentziehenden Wirkung des Kaliumamalgams.

Chlornicëinsaures Silberoxyd wird in weifsen Flocken gefällt, die beim Auswaschen und Trocknen ein krystallinisches Pulver hinterlassen. Dieses gab bei der Analyse :

	Aeq.	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	12	28,68	29,22	29,19
Wasserstoff	4	1,59	2,08	2,03
Chlor	1	13,94	„	„
Silber	1	43,02	43,31	43,11
Sauerstoff	4	12,77	„	„
		100,00.		

Die Formel des Salzes ist hiernach : C_{12} H_4 Cl O_3, AgO.

Chlornicëinsaurer Baryt. Es ist ein weifses krystallinisches Pulver, das in Wasser wenig, in warmem Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Die Analyse gab :

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	12	34,12	33,78
Wasserstoff	4	1,89	2,21
Chlor	1	16,58	„
Sauerstoff	4	15,19	„
Barium	1	32,22	32,83
		100,00.	

Chlorniceïnsaures Ammoniak. Frisch durch Sättigung der alkoholischen Lösung der Säure mit Ammoniak dargestellt, bildet dieses Salz lange, glimmerartige Blättchen, die sich an dem Licht allmählig braun färben und dabei eine saure Reaction annehmen. Im reinen Zustande ist dieses Salz ohne Zersetzung schmelzbar und flüchtig. Die Analyse ergab:

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	12	44,72	45,00
Wasserstoff	8	4,96	5,29
Chlor	1	21,73	„
Sauerstoff	4	19,90	„
Stickstoff	1	8,69	8,99
		100,00.	

Die Formel ist hiernach: $C_{12}\ H_5\ Cl\ O_4,\ N\ H_3$.

Chlorniceïnäther. Derselbe stellt eine farblose Flüssigkeit dar von 0,981 spec. Gewicht bei 10°. Er siedet bei 230°. Seine Darstellung war die gewöhnliche mittelst Salzsäuregas, wovon er durch Rectification über Bleioxyd befreit wurde. Die Zusammensetzung desselben ist:

	Aeq.	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	12	55,87	55,99	55,98
Wasserstoff	9	5,23	5,21	5,20
Chlor	1	20,34	20,23	„
Sauerstoff	4	18,56	„	„
		100,00.		

Chlorniceïnamid erhält man leicht bei längerer Berührung des vorhergehenden Aethers mit wässerigem Ammoniak. Beim Abdampfen krystallisirt das Amid in farblosen, fettglänzenden Blättchen, die bei 108° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Aeq.	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	12	50,34	50,54	50,47	„
Wasserstoff	6	4,19	4,30	4,24	„
Chlor	1	24,47	„	„	„
Stickstoff	1	9,79	9,48	9,25	9,58
Sauerstoff	2	11,21	„	„	„
		100,00.			

Bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln liefert die Chlorniceïnsäure einige interessante Producte. Rauchende Salpetersäure greift sie heftig an, löst sie bald auf und scheidet nach kurzer Zeit einen neuen, stickstoffhaltigen, in Alkohol löslichen Körper aus, der in grofsen glimmerartigen, fettglänzenden Blättchen krystallisirt. Die Analyse dieses Körpers gab :

	Aeq.	berechnet	gefunden			
Kohlenstoff	12	38,04	37,78	37,88	„	„
Wasserstoff	4	2,11	2,31	2,19	„	„
Chlor	1	18,51	18,34	18,35	„	„
Stickstoff	1	7,40	7,78	7,67	7,87	7,66
Sauerstoff	8	33,94	„	„	„	„
		100,00.				

Die Formel läfst sich daher schreiben : $C_{12} \begin{matrix} H_4 \\ N \end{matrix} \begin{matrix} Cl \\ O_4 \end{matrix} \Big\} O_4$.

Bei der Untersuchung der Mutterlauge dieser Säure erhielt ich in Einem Falle beim weiteren Abdampfen ein neues, in langen weifsen Nadeln krystallisirtes Product, dessen Zusammensetzung von der des vorhergehenden Körpers abwich. Dieselbe ist nämlich :

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	10	33,89	33,77
Wasserstoff	4	2,26	2,29
Chlor	1	19,78	19,67
Stickstoff	1	7,90	8,14
Sauerstoff	8	36,17	„
		100,00.	

Die Formel : $C_{10} \begin{matrix} H_4 \\ N \end{matrix} \begin{matrix} Cl \\ O_4 \end{matrix} \Big\} O_4$ stellt eine der Citraconsäure *) isomere Säure dar, in welcher 2 Aeq. Wasserstoff, das eine durch Chlor, das andere durch NO_4 vertreten wäre.

Aether der Nitrochlorniceïnsäure. Derselbe krystallisirt in grofsen, farblosen Blättchen. Seine Zusammensetzung ist :

---

*) Es ist diefs ein Irrthum, da die Formel der Citraconsäure $C_{10} H_6 O_8$ ist. (d. R.)

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	16	44,23	43,75
Wasserstoff	8	3,68	3,74
Chlor	1	16,12	15,78
Stickstoff	1	6,44	6,69
Sauerstoff	8	29,53	31,14
		100,00	100,00.

Die Formel ist hiernach : C_{12} H_8 Cl NO_7, C_4 H_5 O.

Chlornicène. Versucht man die Chlorniceïnsäure bei Gegenwart eines Ueberschusses von kaustischem Kalk oder Baryt zu destilliren, so entsteht eine ziemlich verwickelte Reaction. Anfangs geht eine schwach bräunlichgelb gefärbte Flüssigkeit über, worauf die Einwirkung einige Augenblicke einzuhalten scheint. Fährt man mit der Anwendung von Wärme fort, so sieht man in dem Hals der Retorte ein festes, citronengelbes Product erscheinen, während in der Retorte ein kohliger Rückstand bleibt. Durch Aufnahme desselben in Wasser findet man darin beträchtliche Mengen von Chlorcalcium. Hofmann hat bekanntlich, dafs durch Destillation von Chloranilin mit Kalk bei Rothglühhitze Anilin regenerirt werde. Paul Thénard hat seinerseits gefunden, dafs die gechlorten Aether, wenn man sie bei Rothglühhitze über Kalk leitet, Kohlenwasserstoffe liefern, deren Molekül sich verdoppeln oder selbst vervierfachen konnte. Diese Thatsachen enthalten die einfache Erklärung des vorliegenden Versuchs.

Das flüssige, zu Anfang der Destillation erhaltene Product ist ein gechlorter Kohlenwasserstoff, welcher direct von der Niceïnsäure abstammt. Das zweite ist ein mehr oder weniger entchlorter Kohlenwasserstoff; beide sind im Stande, nach dem Verfahren von Zinin correspondirende Alkaloïde zu liefern oder wenigstens in Säuren lösliche Körper, welche durch Alkalien wieder ausgefällt werden. Anfangs verliert die Chlorniceïnsäure 2 Aeq. Kohlensäure und es entsteht ein Kohlenwasserstoff, welchen ich *Chlornicène* nenne.

Zu seiner Darstellung kann man die rohe Chlornicelnsäure anwenden. Man befreit das Product von Benzin, welches darin enthalten seyn kann, durch theilweise Destillation im Oelbade bei 290° mit Anwendung eines Stromes Wasserstoffgas oder Kohlensäure. Nachdem das Benzin übergegangen ist, erhöht man die Temperatur von 290 auf 295°, bei welcher Temperatur der gröfste Theil der Flüssigkeit übergeht. Es bleibt ein Rückstand, welcher bald fest wird und welcher einen festen Kohlenwasserstoff nebst mehr oder weniger beträchtlichen Mengen von zersetztem Chlornicène enhält.

Das auf diese Weise erhaltene Chlornicène besitzt folgende Eigenschaften: es ist eine kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit, die in lufthaltigen Gefäfsen allmählig sich dunkler färbt. Seine Dichte ist 1,141 bei 10°. Es siedet zwischen 292 und 294. Die Analyse ergab:

	Aeq.	berechnet	gefunden				
Kohlenstoff	10	60,00	61,06	60,76	60,55	60,64	60,53
Wasserstoff	5	5,00	5,78	5,43	5,66	5,40	5,35
Chlor	1	35,00	34,61	34,72	34,76	34,72	34,64
		100,00	101,45	100,91	100,97	100,76	100,52.

Wie man sieht, zeigen die Analysen constant einen Verlust an Chlor und einen Ueberschufs an Kohlenstoff und Wasserstoff. Es war mir nicht möglich, die zwei Kohlenwasserstoffe, die sich gegenseitig aufzulösen scheinen, vollständig zu trennen.

Die Dampfdichte wurde gefunden 7,25 und 7,52.

Die berechnete Dampfdichte beträgt 6,98, im Falle die Formel 2 Vol. Dampf entspricht.

Nitrochlornicène. Chlornicène wird von rauchender Salpetersäure heftig angegriffen. Nach beendigter Reaction löst man die Masse in Alkohol von 36° auf, der neben dem neuen Körper einen gleichzeitig entstandenen harzartigen Stoff aufnimmt, von welchem letzteren man ihn durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol befreien kann. Er krystallisirt in langen, seideglän-

zenden, bernsteingelben Nadeln und ist in Alkohol, sowie in Aether löslich. Seine Zusammensetzung ist :

	Aeq.	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	10	41,37	40,87	40,96	„
Wasserstoff	4	2,75	2,68	2,98	„
Chlor	1	24,13	24,42	23,75	„
Stickstoff	1	9,65	8,65	8,59	8,77
Sauerstoff	4	22,10	„	„	„
		100,00.			

Zur Darstellung des Alkaloïdes löst man das Nitrochlornicène in Alkohol, sättigt mit Ammoniak und hierauf mit einem Strom von Schwefelwasserstoff. Die Flüssigkeit nimmt bald eine braune oder dunkelviolette Farbe an und wenn nach einigen Stunden sich kein Absatz gebildet hat, so kann man nochmals mit Ammoniak und mit Schwefelwasserstoff sättigen. Man verdampft hierauf unter Kochen, behandelt den Rückstand mit reiner verdünnter Salzsäure und filtrirt. Die neue Basis nenne ich ihrem Ursprung nach *Chloronicin*. Das salzsaure Salz derselben krystallisirt in feinen Prismen, welche gewöhnlich zu dreien um ein gemeinschaftliches Centrum gruppirt sind. Sie besitzen eine schwache hellgelbe Farbe und sind selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Nach einiger Zeit der Aufbewahrung bei Gegenwart von Licht und Luft bräunt sich ihre Oberfläche, indem sie sich allmählig zerlegen. Beim Auflösen in Wasser bleibt ein bräunlicher Rückstand. Das wiederholt umkrystallisirte Salz zeigt eine schwach saure Reaction. In concentrirter Lösung wird es durch Platin- und Quecksilberchlorid gefällt, sowie auch durch Gerbstofflösung. Setzt man zur concentrirten Lösung einige Tropfen Ammoniak, so nimmt die Flüssigkeit augenblicklich eine hyazinthrothe Farbe an und das mit Salzsäure verbunden gewesene Alkaloïd scheidet sich in bräunlichen Flocken aus. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist :

	Aeq.	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	10	39,73	40,18	40,46	„
Wasserstoff	7	4,63	5,47	5,49	„
Chlor	2	46,35	„	45,64	45,40
Stickstoff	1	9,29	10,38	„	9,44
		100,00.			

Die Formel desselben ist hiernach : C_{10} H_6 Cl N, Cl H.

Chlornicin. Aus der Lösung des salzsauren Salzes wird durch Ammoniak das Chlornicin in braunen Flocken gefällt, die in mehr Wasser löslich sind. Einige Tropfen verdünnter Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure oder Oxalsäure haben in der Kälte dieselbe Wirkung. Wird die Flüssigkeit einige Zeit sich selbst überlassen, so wird sie ammoniakalisch, wenn sie vorher auch so genau wie möglich neutralisirt war, eine Folge der Zersetzung des Products. Dieses selbst besitzt nicht die geringste alkalische Reaction; es löst sich in geringer Menge in Aether auf und bleibt beim Verdampfen desselben als schwach braun gefärbtes Oel zurück. Letzteres ist in verdünnter Salzsäure in der Kälte wieder vollständig löslich; versucht man aber, es durch Ammoniak wieder niederzuschlagen, so fällt eine Substanz, die ihren physikalischen Eigenschaften nach dem *Paranicin* gleicht. Wegen der leichten Zersetzbarkeit ist die Darstellung einer reinen Substanz sehr schwierig; folgende analytische Resultate stimmen am besten mit der Theorie überein :

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	10	52,18	51,54
Wasserstoff	6	5,21	5,61
Chlor	1	30,43	29,58
Stickstoff	1	12,18	13,39
		100,00	100,12.

Essigsaures Chlornicin. Man wäscht den Niederschlag von Chlornicin rasch aus, trocknet ihn unter der Luftpumpe, die man mit einem schwarzen Papier zudeckt. Wenn die Substanz

trocken ist, löst man sie in verdünnter Essigsäure auf und verdampft im leeren Raum. Das Salz krystallisirt in 4seitigen Prismen, die schwach gelblich gefärbt sind und im Lichte und an feuchter Luft sich zersetzen. Es besitzt stets eine saure Reaction. Die Zusammensetzung des Salzes ist :

	Aeq.	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	14	48,00	47,56	„
Wasserstoff	10	5,71	6,32	„
Chlor	1	20,00	19,56	20,20
Stickstoff	1	8,00	8,72	8,10
Sauerstoff	4	18,29	„	„
		100,00.		

Die Formel des Salzes ist hiernach : $C_{10} H_6 Cl N$, $\dot{C}_4 H_4 O_4$.

Platindoppelsalz. Man stellt es durch Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Chlornicin dar. Bei vorsichtigem Verdampfen der Flüssigkeit bildet sich bald ein körniger, tiefgelber Niederschlag des fraglichen Salzes. Man wäscht es mit Aether aus, welcher überschüssiges Platinchlorid entfernt und trocknet es anfangs im Wasserbade, später im leeren Raum. Seine Zusammensetzung ist :

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	10	18,86	18,83
Wasserstoff	7	2,20	1,93
Chlor	4	44,02	43,64
Stickstoff	1	4,40	5,38
Platin	1	30,52	30,22
		100,00	100,00.

Ich will im Vorbeigehen bemerken, dafs das Chlornicin mit dem Nicotin, dessen Formel $C_{10} H_7 N$, gewissermafsen isomer ist; nur scheint das Aequivalent des letzteren doppelt so grofs zu seyn.

Paranicène. Dieser Körper wird, wie erwähnt, bei der Destillation der Chlornicëinsäure mit Kalk oder Baryt erhalten.

Der am meisten auffallende Character dieses Körpers ist, dafs er frei von Chlor ist, so dafs seine Bildung jedenfalls von einer secundären Zersetzung bedingt seyn mufs. In der Retorte bleibt in der That ein kohliger Rückstand und das überschüssige Alkali hält Chlor in Verbindung, wodurch immer ein beträchtlicher Verlust an angewandter Substanz entsteht. Das Paranicène ist fest, von citronengelber Farbe, von durchdringendem Geruch und Geschmack; es löst sich in Alkohol und in Aether. Es krystallisirt in grofsen Blättern und verdichtet sich im Hals der Retorte in Krystallen, die mit etwas Chlornicène verunreinigt sind. Man reinigt es durch Pressen zwischen Fliefspapier und Waschen mit kaltem Aether. Um es endlich vollkommen rein zu erhalten, mufs es nochmals bei dunkler Rothglühhitze über Kalk destillirt werden. In diesem Zustande ist seine Dichte 1,24. Es siedet bei 365°. Die Zusammensetzung desselben ist :

	Aeq.	berechnet	gefunden			
Kohlenstoff	10	90,90	90,96	90,84	90,40	90,90
Wasserstoff	6	9,10	8,96	9,07	9,09	9,05
		100,00.				

Bei der Bestimmung der Dampfdichte mufste in Betracht der hohen Temperatur des Bades (383°) das Luftthermometer angewandt werden; die gefundene Dampfdichte ist 4,79; im Falle die Formel : C_{20} H_{12} 4 Volume giebt, so ist die berechnete Dampfdichte 4,62.

Nitroparanicène. Paranicène wird von rauchender Salpetersäure heftig angegriffen. Es löst sich endlich auf und beim Erkalten scheiden sich nadelförmige Krystalle aus, die in Alkohol und in Aether mit Hinterlassung einer geringen Menge harzartiger Substanz sich lösen. Die Zusammensetzung desselben ist :

	Aeq.	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	20	67,79	67,64	67,62
Wasserstoff	11	6,21	5,88	5,86
Stickstoff	1	7,91	8,16	8,07
Sauerstoff	4	18,09	»	»
		100,00.		

Paranicin. Behandelt man das Paranicène ähnlich wie das Chlornicène, so erhält man ein neues Alkaloïd, welches, in verdünnter Salzsäure gelöst, beim Abdampfen in octaëdrischen Krystallen sich abscheidet, die durch Luft, Wärme oder Licht eine Zersetzung erleiden, aber doch weit mehr Beständigkeit besitzen, als das salzsaure Chlornicin.

Es wird durch Ammoniak in hellgelben Flocken gefällt, die in Wasser unlöslich, in Aether aber löslich sind. Von Salzsäure oder Essigsäure wird es unmittelbar nach der Fällung in der Kälte wieder gelöst.

Durch Auflösen des frisch gefällten Paranicins in Aether und Verdampfen geht das Paranicin in ein bernsteingelbes Oel über, das in verdünnter Salzsäure löslich ist, woraus es durch Ammoniak wieder in farblosen, schneeförmigen Flocken niedergeschlagen wird, die von Aether wieder aufgenommen werden, beim Verdampfen desselben aber als feste Masse zurückbleiben.

Die Analyse des Paranicins ergab :

	Aeq.	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	20	81,63	81,30	81,38
Wasserstoff	13	8,84	8,85	8,79
Stickstoff	1	9,53	9,51	»
		100,00	99,66.	

Salzsaures Paranicin. Es krystallisirt in kleinen Octaëdern, die in Wasser selbst in der Kälte löslich sind und sauer reagiren. Seine Zusammensetzung ist :

	Aeq.	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	20	65,57	65,66	65,52
Wasserstoff	14	7,65	7,74	7,73
Chlor	1	19,13	»	»
Stickstoff	1	7,65	7,59	8,13
		100,00.		

Platindoppelsalz. Man erhält es als krystallinischen Niederschlag, der in Aether kaum löslich ist. Es wird von Luft und Licht verändert und schmilzt endlich. Die Zusammensetzung desselben ist :

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	20	34,28	33,71
Wasserstoff	14	4,00	4,31
Stickstoff	1	4,00	»
Chlor	3	30,00	29,90
Platin	1	27,72	27,77
		100,00	100,00.

Ich habe mich aufserdem versichert, dafs das Paranicin mit Salpetersäure, Essigsäure und Oxalsäure in Wasser lösliche krystallisirbare Salze bildet.

(Annal. de Chim. et de Phys. 3e sér. XXV.)

Ueber die Einwirkung von Baryt auf Salicyläther; von *G. Baly.*

(Gelesen vor der Chemical Society of London den 4. Decbr. 1848.)

Eine der interessantesten Thatsachen, mit welcher wir durch die Untersuchungen von Cahours bekannt wurden, ist die merkwürdige Zersetzung, welche das Oel aus *Gaultheria procumbens* (salicylsaures Methyloxyd) durch die Einwirkung alkalischer Erden bei hoher Temperatur erleidet. Cahours erhielt hierdurch eine Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Anisols

	Aeq.	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
Kohlenstoff	16	96	78,68	78,54	78,45
Wasserstoff	10	10	8,19	8,41	8,54
Sauerstoff	2	16	13,13	„	„
		122	100,00.		

Die Bildung des Salithols ist vollkommen analog der Entstehung des Phenols aus Salicylsäure, oder des Anisols aus Anisinsäure, wie diefs folgende Formeln zeigen:

$$\underbrace{C_{14}\ H_6\ O_6}_{\text{Salicylsäure.}} + 2\ BaO = 2\ BaO\ CO_2 + \underbrace{C_{12}\ H_6\ O_2}_{\text{Phenol.}}$$

$$\underbrace{C_{16}\ H_8\ O_6}_{\text{Anisinsäure.}} + 2\ BaO = 2\ BaO\ CO_2 + \underbrace{C_{14}\ H_8\ O_2}_{\text{Anisol.}}$$

$$\underbrace{C_{18}\ H_{10}\ O_6}_{\text{Salicyläther.}} + 2\ BaO = 2\ BaO\ CO_2 + \underbrace{C_{16}\ H_{10}\ O_2}_{\text{Salithol.}}$$

Die gleichzeitige Entstehung von Phenol rührt von einer theilweisen Zersetzung des Salicyläthers durch Baryt in salicylsauren Baryt her.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die fortschreitende Wissenschaft uns mit einer dem Salicyläther isomeren Säure bekannt machen wird, einer Säure also, welche zu der Reihe der Säuren mit 6 Aeq. Sauerstoff gehört, aus welcher bis jetzt die Salicylsäure und Anisinsäure die einzigen Glieder sind. Eine Säure von dieser Zusammensetzung würde bei der Destillation mit Baryt gleichfalls in Salithol verwandelt werden.

Ich hätte gewünscht, die Formel des Salithols durch die Untersuchung einiger Zersetzungsproducte desselben zu controliren, bin aber durch die Schwierigkeit, dasselbe in gröfserer Menge zu erhalten, an einem tiefer eingehenden Studium gehindert.

Chlor wirkt heftig auf Salithol ein; es wird Wärme frei und Salzsäure entweicht, während eine zähe Masse entsteht, welche nach mehrwöchentlichem Stehen einige Neigung zu krystallisiren zeigte.

Brom bildet in gleicher Weise mit Salithol eine schwere ölartige Verbindung, welche nach wenigen Tagen zu einer harten krystallinischen Masse gesteht, die in siedendem Alkohol sich löst und beim Abkühlen daraus krystallisirt. Das Aussehen der hierbei abgesetzten Krystalle sowohl, als die Resultate mehrerer Analysen zeigten an, dafs die Einwirkung des Broms die Bildung verschiedener Verbindungen veranlafst. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs eine Reihe von Substitutionsproducten, etwa folgende, hierbei entsteht: $C_{16}\begin{matrix}H_9\\Br\end{matrix}\Big\}O_2$; $C_{16}\begin{matrix}H_8\\Br_2\end{matrix}\Big\}O_2$; $C_{16}\begin{matrix}H_7\\Br_3\end{matrix}\Big\}O_2$.

Die geringe Menge des Materials, welches ich besafs, erlaubte nicht, sie durch wiederholte Krystallisationen zu trennen.

Dinitro-Salithol. Rauchende Salpetersäure löst Salithol zu einer prächtig violett gefärbten Flüssigkeit auf, deren Farbe beim Erwärmen vollständig verschwindet. Durch Kochen damit wird das Salithol vollständig in eine krystallinische Masse verwandelt, die in Wasser unlöslich, von kochendem Alkohol gelöst wird, woraus sie beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen anschiefst. Diese Krystalle bestehen gleichfalls aus verschiedenen Verbindungen; wird indessen das Kochen mit Salpetersäure einige Zeit fortgesetzt, so erhält man einen Körper, der nach dem Auswaschen mit Wasser und zwei- oder dreimalige Krystallisation aus Alkohol reines Dinitro-Salithol zu seyn scheint. Durch Verbrennen zweier auf obige Weise zu verschiedener Zeit dargestellten Producte erhielt ich folgende Resultate :

I. 0,200 Grm. Substanz gaben 0,316 Kohlensäure und 0,074 Wasser.

II. 0,282 Grm. Substanz gaben 0,452 Kohlensäure und 0,1015 Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	43,09	43,71
Wasserstoff	4,11	3,99.

Die Formel : $C_{16}\ 2\ \begin{matrix}H_8\\NO_4\end{matrix}\ \Big\{\ O_2$ verlangt :

Kohlenstoff 45,28

Wasserstoff 3,77.

Die geringere Menge von Kohlenstoff, welche ich fand rührt wahrscheinlich von einer Beimengung von Trinitro-Salithe her. Leider war mein letztes Material verbraucht, so dafs ich an einer Wiederholung der Analyse mit einer reineren Substanz verhindert war.

Ueber die Salze der selenigen Säure;

von Dr. *Sheridan Muspratt.*

In einer früheren Untersuchung der schwefligsauren Salze habe ich die Aehnlichkeit, welche zwischen den Verbindungsverhältnissen der Kohlensäure (CO_2) und der schwefligen Säure (SO_2) besteht, hervorgehoben. In der Absicht, die Salze der zu diesen Säuren in naher Beziehung stehenden selenigen Säure ($Se\ O_2$) damit zu vergleichen, habe ich mich mit der Untersuchung derselben beschäftigt.

Selenigsaures Kali. a) neutrales, $Se\ O_2$, KO; das Salz läfst sich nur schwierig in reinem Zustande darstellen, wegen Spuren von Selen sich leicht abscheiden; es ist, wie bekannt, in Wasser äufserst leicht löslich, unlöslich in Alkohol, der es aus der wässerigen Lösung in Form eines Oels abscheidet. Es besitzt einen unangenehmen Geschmack und reagirt stark alkalisch.

b) saures, $Se\ O_2$, KO, $Se\ O_2$, HO; es stellt seidenglänzende Krystalle dar. Am besten krystallisirt es, wenn die Flüssigkeit mit seleniger Säure nur schwach sauer gemacht wird. Es wird durch Alkohol aus der wässerigen Lösung als ölartige

Masse gefällt, die indessen bald krystallisirt. Die Analyse ergab 28,05 pC. Kali, woraus sich obige Formel ableitet.

Selenigsaures Natron, NaO, SO_2, wurde von Berzelius beschrieben. Das saure Salz besitzt die Formel: NaO, Se O_2 + HO, Se O_2 + 2 aq. Es verliert leicht das Krystallwasser und wird erst bei hoher Temperatur zersetzt.

Vierfach-selenigsaures Natron, NaO, Se O_2, 3 (HO, Se O_2) + aq., wird durch Auflösen des vorhergehenden Salzes in seleniger Säure bei freiwilliger Verdunstung erhalten. Es schmilzt leicht zu einer gelbrothen Flüssigkeit, woraus selenige Säure und Wasser sich entwickelt, während selenigsaures und Spuren von selensaurem Natron zurückbleiben.

Selenigsaures Ammoniak, NH_4 O, Se O_2, erhielt ich in prächtig glänzenden Krystallen durch Auflösen von seleniger Säure in Alkohol und Einleiten von Ammoniakgas. Bringt man zu krystallisirter seleniger Säure einen Tropfen concentrirten Ammoniaks, so geht die Verbindung unter starker Wärmeentwickelung vor sich, wodurch zuweilen ein Theil Selen reducirt wird.

Selenigsaure Magnesia. MgO, Se O_2, 3 aq. bleibt bei der Behandlung von kohlensaurer Magnesia mit seleniger Säure unlöslich zurück. Das Salz ist mit schwefligsaurer und kohlensaurer Magnesia isomorph, MgO, CO_2, 3 aq.

Selenigsaures Chromoxyd, Cr_2 O_3, 3 Se O_2, wird durch Zersetzung von salzsaurem Chromoxyd mit selenigsaurem Ammoniak erhalten; es ist ein grünes, amorphes Pulver, welches in seleniger Säure sich löst und beim Abdampfen einen grünen Firnifs hinterläfst.

Selenigsaures Manganoxydul, Mn O, Se O_2 + 2 aq., wurde durch Behandlung von kohlensaurem Manganoxydul mit seleniger Säure als weifses, sandiges Pulver erhalten. In Wasser unlöslich, wird es von kalter Salzsäure ohne Farbe, in der Wärme mit rosenrother Färbung aufgenommen.

Selenigsaures Nickeloxyd, Ni O, Se O_2 + aq., wird durch doppelte Zersetzung als grünliches Pulver erhalten, welches durch Trocknen weifs wird.

Selenigsaures Zinkoxyd, Zn O, Se O_2, 2 aq., ist ein in Wasser unlösliches weifses, krystallinisches Pulver.

Selenigsaures Kadmiumoxyd. Durch doppelte Zersetzung erhält man es als weifsen, thonartigen Niederschlag, der an der Luft orangefarbig wird. Beim Erhitzen in einer Proberöhre giebt es ein gelblichrothes Sublimat.

Selenigsaures Kupferoxyd. Das krystallinische bläuliche Salz besitzt die Formel : 3 (Cu O, Se O_2) + aq.

Verbindungen des Camphors.

Bineau *) hat gefunden, dafs der Camphor, ähnlich wie mit Salzsäure, so auch mit mehreren anderen Säuren Verbindungen eingeht, so z. B. mit schwefliger Säure und mit Untersalpetersäure. Die von Camphor aufgenommenen Mengen dieser Säuren wechseln indessen sehr bedeutend, je nach dem Druck und der Temperatur, vielleicht nur in Folge der Eigenschaft der Verbindung, von diesen Gasen zu absorbiren. Ebenso verhält sich indessen der Camphor gegen Salzsäure. Bineau fand nämlich, dafs 100 Gewthle. Camphor absorbiren :

Temp.	Druck Mm.	SO_2	Temp.	Druck Mm.	Cl H
24°,0	524	25,5	24°,0	747	19,0
24 ,0	650	30,8	20 ,0	740	20,0
24 ,0	745	35,4	18 ,5	735	20,4
21 ,0	670	34,7	15 ,5	744	20,5
20 ,0	730	39,7	13 ,0	320	15,3

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. XXIV, 326.

Temp.	Druck Mm.	SO_2	Temp.	Druck Mm.	Cl H
15°,5	355	28,0	9°,0	288	15,8
15 ,5	744	47,6	7 ,0	270	16,3
14 ,0	611	40,4	7 ,0	740	24,0
14 ,0	738	48,6	3 ,0	232	17,0
12 ,5	529	37,3	3 ,0	738	26,0
12 ,5	703	49,1			
12 ,5	727	50,5			
10 ,0	320	31,7			
10 ,0	560	42,6			
10 ,0	720	55,8			
8 ,0	304	33,0			
8 ,0	503	42,0			
8 ,0	682	57,4			
4 ,0	490	46,0			
4 ,0	720	73,6			
2 ,0	469	48,4			
2 ,0	650	72,0.			

Die Absorption der schwefligen Säure durch Camphor findet schnell statt; die Verbindung ist flüssig, farblos, schwerer als Wasser und löst Jod reichlich auf. An der Luft stöfst sie schweflige Säure aus und Camphor bleibt zurück; dieselbe Zersetzung findet rasch auf Zusatz von Wasser statt. Die Verbindung löst eine bedeutende Menge von Camphor auf, so dafs die bei 20° damit gesättigte Verbindung aus 4 Thln. Camphor und 1 Thl. schwefliger Säure besteht.

Untersalpetersäure verhält sich gegen Camphor ähnlich wie die schweflige Säure. In Stickoxydgas bleibt Camphor unverändert, sobald man aber Sauerstoff hinzubringt, entsteht eine schwach gelbliche, flüssige Verbindung, die an trockner Luft rothe Dämpfe entwickelt. Sie löst weniger Jod auf, als die vorhergehende Verbindung. Bei 18° enthielt dieselbe auf 21 Säure 79 Camphor. Bringt man dieselbe in schweflige Säure, so entsteht

unter Entwickelung rother Dämpfe eine krystallinische Verbindung, welche wenig constant ist und sehr leicht zerfliefst. Wasser fällt aus ihr Camphor und löst Schwefelsäure und Salpetersäure, während Stickoxyd entweicht.

Fluorkieselwasserstoff und Schwefelwasserstoff zeigen bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung auf Camphor.

Aehnlich wie der Camphor verhalten sich die Stearoptene gewisser ätherischen Oele, z. B. Münzenöl, Anisöl etc.

Ueber die Bestimmung der Magnesia durch Phosphorsäure und die der Phosphorsäure durch Magnesia;

R. Weber *) hat die bei diesen Bestimmungen vorkommenden Verhältnisse einer genauen Prüfung unterworfen und auf mehrere dabei stattfindende Fehlerquellen aufmerksam gemacht.

Löst man nämlich die durch Glühen der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia erhaltene pyrophosphorsaure Magnesia in Salzsäure auf und übersättigt die Flüssigkeit mit Ammoniak, so erhält man nicht die ganze Menge der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia wieder und die von dem Niederschlage nach einigen Tagen abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit phosphorsaurem Natron von Neuem einen minder grofsen Niederschlag. Der hierbei stattfindende Verlust beträgt je nach den Umständen 2—8 pC. Aber selbst der ungeglühte Niederschlag läfst sich nach dem Auflösen in Säuren durch Ammoniak nicht wieder vollständig fällen. Löst man die frisch gefällte, noch nasse phosphorsaure

*) Pogg. Ann. LXXIII, 137.

Ammoniak-Magnesia in Salzsäure auf und fällt sogleich wieder durch Ammoniak, so entsteht in der nach längerer Zeit abfiltrirten Flüssigkeit durch phosphorsaures Natron eine geringe Trübung. Noch bedeutender ist dieselbe, wenn man getrocknete phosphorsaure Ammoniak-Magnesia hierzu anwendet.

Die Ursache hiervon ist die gröfsere Löslichkeit der pyrophosphorsauren Magnesia in ammoniakhaltigem Wasser. Fällt man daher pyrophosphorsaures Natron durch schwefelsaure Magnesia und Ammoniak unter Zusatz von Salmiak, so erhält man nicht die ganze Menge der Phosphorsäure im Niederschlage. In einem Versuche wurde daraus 51,5 pC. PO_5 erhalten, während die Rechnung 53,4 pC. giebt. Nachdem die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit 4 Tage gestanden hatte, fing sie an sich zu trüben, was sich von Tag zu Tag vermehrte, aber selbst nach vielen Tagen wurde nicht sämmtliche Phosphorsäure abgeschieden.

Um demnach die Phosphorsäure durch Magnesia vollständig zu fällen, mufs sie vorher gänzlich in 3basische übergeführt seyn. Es geschieht diefs entweder durch Schmelzen mit der 4- bis 6fachen Menge kohlensauren Natron-Kali's oder durch längeres Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme.

Durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron allein konnte Weber die Pyrophosphorsäure in der Magnesiaverbindung nicht vollständig in gewöhnliche Phosphorsäure umwandeln; er erhielt statt 100 Thle. Phosphorsäure, beim Fällen mit Magnesia nur 96,0—98,0 Thle. und die abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch phosphorsaures Natron getrübt. Dagegen gab pyrophosphorsaures Natron beim Schmelzen mit Soda genügende Resultate. Letzteres liefs sich dagegen durch längeres Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure nicht vollständig in gewöhnliche Salpetersäure überführen. Durch Fällung wurde nur 52,4 statt 53,4 pC. Phosphorsäure erhalten. Durch Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure wurden dagegen gute Resultate erhalten.

Die Niederschläge, welche man mit Magnesia aus phosphorsauren und pyrophosphorsauren Alkalien erhält, sind schon im Aeufseren verschieden. Erstere sind körnig krystallinisch setzen sich bald ab und die darüber stehende Flüssigkeit ist klar, letztere sind flockig voluminös und die Flüssigkeit bleibt beständig trübe.

Weber erklärt die sonderbare Eigenschaft der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia, nach der Auflösung in Säuren nicht wieder vollständig durch Ammoniak gefällt zu werden, durch die Annahme, dafs hierbei ein Theil der Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure übergehe. Zur Unterstützung derselben führt er folgenden Versuch an. Er löste phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in Salpetersäure auf, schlug mit Ammoniak nieder und filtrirte nach längerem Stehen. In der abfiltrirten Flüssigkeit entstand nach Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd beim vorsichtigen Neutralisiren mit Salpetersäure eine geringe weifse Trübung, die nach einiger Zeit weifse Flocken von pyrophosphorsaurem Silberoxyd fallen liefs.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs die Magnesia sich immer durch phosphorsaures Natron genau bestimmen läfst, dafs man aber bei der Bestimmung der Phosphorsäure in Asche leicht ungenaue Resultate erhalten kann, wenn man *nicht* vorgängig die Asche mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali schmilzt.

Beiträge zur Atomentheorie;

von *Paul Einbrodt.*

(Aus d. Bullet. d. naturforsch. Gesellsch. in Moscau Bd. 19, vom Verfasser mitgetheilt.)

II. *Berechnung des mittleren Atomgewichts nach mehreren Versuchen; Anwendung auf das Atomgewicht des Bleis.*

1. Die Atomgewichte, welche Berzelius jetzt *) für manche Körper annimmt, weichen nur äufserst wenig ab von geraden Multiplis vom Atomgewichte des Wasserstoffs. Sie sind für :

	nach Berzelius	nach Prout's Hypothese
Stickstoff	175,06	175
Brom	999,62	1000
Silber	1349,66	1350.

In Brüchen der Prout'schen Zahlen ausgedrückt, sind hier die Differenzen für N $= \frac{1}{2017}$, für Br $= \frac{1}{2632}$, für Ag $= \frac{1}{3971}$. So kleine Differenzen werden bei den Analysen, welche der Bestimmung der Atomgewichts zu Grunde liegen, durch kaum wahrnehmbare Gewichtsunterschiede repräsentirt. Einem unbefangenen Beurtheiler, der die Geschichte der Chemie verfolgt, möchte es wohl als Vermessenheit erscheinen, wenn man die hier besprochenen kleinen Differenzen in allen Fällen etwas Anderem, als der unzureichenden Schärfe unserer Beobachtungen zuschreibt. Sind doch bereits bei Anwendung genauerer Bestimmungsmethoden in den Atomgewichten fast für die Hälfte der einfachen Körper viel gröfsere Abweichungen von den geraden Multiplen entweder ganz verschwunden oder auf sehr kleine Gröfsen reducirt worden. Die Bestimmung des Atomgewichts ist so gut eine Messung wie eine Höhenmessung; man befrage die Geometer, ob sie nicht Fehler von 1 Fufs auf

*) Lehrbuch 5. Auflage. Bd. III. Tabulae atomicae.

3—4000 bei der sorgfältigsten Höhenmessung für zulässig finden? Nun sind aber die Messungen der Chemiker nicht weniger complicirte Operationen, die Fehlerquellen dabei mehr verschiedenartig und gewifs nicht weniger zahlreich.

Indessen darf man auch die peinlichste Genauigkeit nicht tadeln, wenn sie nur mit Unparteilichkeit das Ergebnifs der am meisten sorgfältigen Untersuchung, ohne alle Schätzung seines Werthes, einstweilen für den richtigen Ausdruck der Wahrheit gelten läfst.

In dem Folgenden soll gezeigt werden, dafs eine bisher allgemein befolgte Methode, für das Atomgewicht Mittelwerthe zu berechnen, irrig ist. Aus dieser Fehlerquelle mögen zuweilen die in Rede stehenden kleinen Differenzen entsprungen seyn. Es schien mir nothwendig, auf selbige aufmerksam zu machen, indem man bei den jetzigen Arbeiten zur Revision der Atomgewichte auf die höchste Genauigkeit Ansprüche macht.

Man vergebe mir die didaktische Form in folgenden Sätzen: es wollte mir nicht gelingen, sie der Klarheit unbeschadet zu umgehen.

2. Zu einer guten Bestimmung des Atomgewichts hält man ein mehrmaliges Wiederholen von Analysen nach jeder angewandten Methode für nothwendig. Man glaubt das mittlere Ergebnifs einer Reihe von Versuchen, im Vergleiche zu dem Ergebnifs eines einzelnen Versuchs, mit gröfserer Wahrscheinlichkeit als eine Näherung zur Wahrheit ansehen zu dürfen.

Es ist ferner bekannt, dafs die einzelnen Resultate auf ein und dasselbe Gewicht analysirter Substanz zu berechnen sind. Vernachlässigt man diese Regel, so treten relativ gleich grofse Fehler in die Summe der Bestimmungen als ungleiche Gröfsen ein und üben in Folge dessen einen ungleichen Einflufs aus auf den gesuchten Mittelwerth.

Gesetzt, man wollte das unbekannte Atomgewicht eines Metalls, welches effectiv = 400 ist, nach der Zusammensetzung

seines Oxyds (RO) bestimmen; der richtige Procentgehalt an O wäre 20. Wir wollen annehmen, dafs in 4 Reductionsversuchen, zu je zweien, in der Bestimmung des Sauerstoffgehalts Fehler gemacht wären, relativ gleich grofs, aber in verschiedenem Sinne. Sie gleichen einander aus, wenn man das Resultat jeder einzelnen Analyse für dasselbe Gewicht von Oxyd (gewöhnlich 100 Theile) berechnet.

	Sauerstoff	Metall
I.	19	81
II.	18	82
III.	22	78
IV.	21	79
	80	320 = 100 : 400.

Hätte man bei dem ersten Versuche 100 Theile Oxyd, bei dem zweiten die doppelte Menge, bei dem dritten die dreifache, bei dem vierten die vierfache der Reduction unterworfen und berechnete das unbekannte Atomgewicht nach dem Verhältnifs der gefundenen Gewichtstheile von O und M, ohne vorangehende Beziehung auf gleiche Mengen von Oxyd, so würde man ein sehr falsches Resultat erhalten.

	O	M
I.	19	81
II.	36	164
III.	66	234
IV.	84	316
	205	795 = 100 : 387,8.

Nur die erste Berechnungsmethode ist richtig, indem man damit beginnt, das wahre Gewichtsverhältnifs der Elemente in einer Verbindung zu ermitteln, welches allein die richtige Grundlage für die Bestimmung des gesuchten Atomgewichts abgiebt.

3. Diese Berechnungsmethode fälschte man in folgender Weise. Man glaubte dasselbe Resultat zu erhalten, wenn man das unbekannte Atomgewicht nach jedem einzelnen Versuche berechnete und aus den erhaltenen Zahlen das Mittel nähme.

Die Berechnung eines jeden einzelnen Versuchs macht man gewöhnlich ohnehin, da man auf das Hauptresultat des Versuchs gespannt ist. Dieser Gebrauch ist auch nicht zu tadeln, indem der Einfluſs störender Umstände sich in den Aenderungen des Atomgewichts deutlicher ausprägt, als in den Aenderungen des Procentgehalts. Die Methode, aus solchen einzelnen Resultaten das Mittel zu nehmen, ist auch bequem, insofern sie der Mühe überhebt, jeden Versuch vorher für gleiche Mengen der analysirten Substanz zu berechnen, denn, um uns an das gegebene Beispiel zu halten, es sind die Brüche $\frac{19}{81}$ und $\frac{36}{164}$, oder die Brüche $\frac{1}{4\frac{1}{4}}$ und $\frac{84}{316}$, mit welchen das bekannte Atomgewicht, hier dasjenige des Sauerstoffs, zu dividiren ist, einander gleich.

Dagegen ist das Princip dieser Berechnung des Mittelwerthes keineswegs richtig, indem *gleich groſse positive und negative Fehler im Gehalt an einem Bestandtheil sein nach einzelnen Analysen berechnetes Atomgewicht durchaus nicht um dieselbe Gröſse abändern.*

Bei einem Verhältniſs von O : M = Fehler im Atomg.:

I.	19 : 81	ist M =	426,316	+ 26,316
II.	18 : 82	„ „ =	455,555	+ 55,555
III.	22 : 78	„ „ =	354,545	— 45,455
IV.	21 : 79	„ „ =	376,190	— 23,810
		Das Mittel ist =	403,1515,	

während es = 400 seyn sollte, indem die entgegengesetzten Fehler im Procentgehalt in I und IV und in II und III von gleicher Gröſse waren.

4. Wir wollen den Einfluſs der entgegengesetzten Fehler näher betrachten:

A sey das bekannte Atomgewicht des einen Bestandtheils;
M sein Gehalt in der analysirten Verbindung.
a das unbekannte Atomgewicht des andern Bestandtheils;
m sein Gehalt in der Verbindung;
e bedeute den Fehler in der Bestimmung von M und m.

Wo von den beiden Werthen M und m nur der eine bestimmt, der andere aus dem Gewichtsverlust berechnet wird, ist + e für M, − e für m und umgekehrt. $a = A \times \frac{m}{M}$.

Ist e positiv für m, so erhält man für a den falschen Werth $= A \times \frac{m + e}{M - e}$.

Ist e negativ für m, so erhält man das falsche Atomgewicht $= A \times \frac{m - e}{M + e}$.

Vergleichen wir die Gröfsen, um welche in dem einen und dem andern Falle der richtige Multiplicator für A, der Bruch $\frac{m}{M}$ verändert wird, so erhalten wir:

$$\frac{m + e}{M - e} - \frac{m}{M} = \frac{M(m+e) - m(M-e)}{M(M-e)} = \frac{Me + me}{M^2 - Me} \quad (1)$$

$$\frac{m}{M} - \frac{m - e}{M + e} = \frac{m(M+e) - M(m-e)}{M(M+e)} = \frac{Me + me}{M^2 + Me} \quad (2)$$

Beide Brüche haben gleiche Zähler, der Nenner dagegen ist in (1) offenbar der kleinere; mit andern Worten, der Bruch (1) ist gröfser, als der Bruch (2). — ***Mithin wird bei einem zu hoch angenommenen Gehalt an demjenigen Bestandtheil, dessen Atomgewicht erforscht wird, letzteres einen gröfseren Fehler enthalten, als wenn der Gehalt um ebensoviel zu gering angenommen wäre.***

5. So oft wir daher, auch bei den besten Untersuchungen, diese Berechnungsmethode angewandt sehen, und diefs geschieht in der Regel, haben wir der Genauigkeit des Resultats in den letzten Decimalen zu mifstrauen. Freilich kann es aber auch in seltenen Fällen geschehen, dafs dieses Resultat genau eben so ausfällt, als wäre es nach der richtigen Methode berechnet. Dazu ist nur erforderlich, dafs bei der Bestimmung von m die Summe der negativen Fehler um eine gewisse Gröfse die Summe der positiven Fehler überwiege.

6. Es ist leicht einzusehen, wie ein kleiner Fehler im bekannten Atomgewichte eines Körpers, das zur Bestimmung des unbekannten Atomgewichts eines anderen Körpers benutzt wird, um vieles gröfsere Fehler in der erhaltenen Zahl nach sich ziehen kann.

Im vorigen Jahre stellte ich eine Untersuchung an über das Atomgewicht des Stickstoffs; eine Reihe von Versuchen wurde nach derselben Methode ausgeführt, welche Berzelius *) einerseits, Anderson **) und Svanberg ***) andererseits so ungleiche Resultate lieferte. Das Atomgewicht von Stickstoff wurde nämlich bestimmt durch den Gewichtsverlust beim Glühen von salpetersaurem Bleioxyd. Nachdem störende Umstände erkannt und beseitigt worden waren, gaben mit der gröfsten Sorgfalt ausgeführte Versuche für N constant die Zahl 175 + einem verschiedenen, aber immer sehr kleinen Bruche. Diese Brüche reducirten sich auf verschwindende Gröfsen, wenn man der Berechnung das richtige mittlere Atomgewicht für Blei zu Grunde legte, wie es aus den Reductionsversuchen von Berzelius folgt. Ich will hier die Hauptdata zur Bestimmung des Atomgewichts für Blei angeben.

7. Im Jahre 1831 machte Berzelius †) eine Reihe der sorgfältigsten Reductionsversuche mit Bleioxyd bekannt. Seine Resultate stellte er in folgender Tabelle zusammen :

---

*) Berzelius erhielt 177,26. Essai sur les prop. chim. p. 124.

**) Anderson erhielt im Mittel 174,4072. Ann. de Chim. et de Phys. Tr. Sér. IX, 254.

***) Svanberg erhielt im Mittel 174,379. Berz. Jahresbericht XXII, 38. Das gerade Multiplum ist 175.

†) Ann. de Chim. et de Phys. T. XXVI, p. 113. Composition de l'acide tartrique etc.

Versuche	Gewicht in Grammen			Atomg. von Blei	Procente von	
	Bleioxyd	Blei	Sauerst.		Blei	Sauerst.
1.	6,6155	6,1410	0,4745	1294,202	92,8275	7,1725
2.	8,0450	7,4675	0,5775	1293,174	92,8222	7,1778
3.	13,1465	12,2045	0,9420	1295,695	92,8346	7,1654
4.	14,1830	13,1650	1,0180	1293,222	92,8224	7,1776
5.	14,4870	13,4480	1,0390	1294,315	92,8201 (21)	7,1779
6.	14,6260	13,5775	1,0485	1294,946	92,8314	7,1686
			Mittel	1294,259	92,8277	7,1723

In den Gewichtsangaben, Spalte II und III, sind keine Druckfehler vorauszusetzen; dieselben Zahlen citirt Berzelius in der neuen Ausgabe seines Lehrbuchs III, 1218. Eine genauere Berechnung giebt für Spalte V und VI folgende Zahlen:

Versuche	Atomgewicht für Blei	Procente von	
		Blei	Sauerstoff
1.	1294,204	92,82745	
2.	1293,074	92,82163	
3.	1295,594	92,83459	
4.	1293,222	92,82232	
5.	1294,321	92,82805	
6.	1294,945	92,83126	
Mittel	1294,226	92,82755	7,17245

Da diese Reductionsversuche ihm die Zahl 1294,259 gaben, die nur wenig differirt von dem früher gangbaren Atomgewichte 1294,489 (richtiger ..., 4985), so hielt Berzelius es damals nicht für nothwendig, eine Correction an demselben vorzunehmen. Jetzt ist eine gröfsere Genauigkeit unerläfslich.

Das richtige mittlere Atomgewicht, berechnet nach dem mittleren Procentgehalt, ist = 1294,2237.

8. Neuerdings machte Berzelius noch drei andere Versuche bekannt, bei Gelegenheit einer Correction, die er am Atomgewichte des Bleis vornahm (Lehrb. III, 1187 u. 1218).

Er führt nicht an, ob diese Versuche im J. 1831 oder später angestellt sind; sie gaben:

Versuche	Bleioxyd	Blei	Atomgewicht von Pb
7.	18,8645	10,0840	1292
8.	21,9425	20,3695	1294,946
9.	11,159	10,359	1294,816, sollte heifsen ....,875

Zu seiner neuen Bestimmung benutzte Berzelius nur die Versuche 1, 5, 6, 8 und 9, die erst in der 5. Ziffer variiren, verwirft dagegen die Versuche 2, 3, 4 und 7, deren Resultate nach seiner Meinung zu grofse Abweichungen enthalten. Dies Verfahren dürfte kaum gebilligt werden. Dafs man, sobald der Werth der angewandten Untersuchungsmethode bewährt ist, die stärksten Abweichungen ausschliefsen dürfe und müsse, das unterliegt keinem Zweifel; ganz anders verhält es sich aber mit den geringeren Abweichungen. Diese können nothwendig seyn, damit eine brauchbare Mittelzahl erhalten werde. Ob das erhaltene Resultat definitiv als der Ausdruck der Wahrheit anzusehen sey, ist eine andere, von der Berechnung des Mittels unabhängige Frage.

Als Kriterium richtiger Resultate anzunehmen, dafs die erhaltenen Zahlen erst in der 5. Ziffer variiren, ist schon aus arithmetischen Gründen unzulässig. Gesetzt, das wahre Atomgewicht sey 1294,1 und in einer Reihe von Versuchen wäre das Minimum 1293,9, alle übrigen Resultate über 1294 und das Maximum 1294,9. Die Abweichung von dem wahren Atomgewichte wäre im Minimo 4mal kleiner als im Maximo, und dennoch müfste nach dem Verfahren von Berzelius jenes verworfen, dieses beibehalten werden. Auch aus Probabilitätsgründen ist das Verfahren, alle Resultate zu verwerfen, die unter eine gewisse, willkührlich angenommene Zahl fallen, nicht

zu billigen; es könnte zur Folge haben, dafs man nur Fehler in einem Sinne in Rechnung zöge.

9. Mit Benutzung der später mitgetheilten Versuche von Berzelius erhält man:

	nach der früheren Berechnungsmethode die Atomgew.	Nach der richtigen Berechnungsart in 100 PbO
2.	1293,074	92,82163
4.	1293,222	92,82232
1.	1294,204	92,82745
5.	1294,321	92,82805
9.	1294,875	92,83089
6.	1294,945	92,83126
8.	1294,946	92,83126
	9059,587	92,827551 Pb und
	das falsche	7,172449 O. Demnach
7	Mittel	Pb = 1294,2239.
	= 1294,2267.	

im Mittel

Hier sind nur die stark abweichenden Resultate,

Minimum = 1291,992 Vers. 7
Maximum — 1295,594 „ 3

verworfen. Berzelius verwarf aufserdem die Vers. 2 und 4. Seine Correction erhöhte das Atomgewicht des Bleis auf 1294,645, eine Zahl, die noch um 0,0118 höher ausfallen müfste, wenn anders die Gewichtsangaben im Vers. 9 keinen Druckfehler enthalten.

Nach meiner Berechnung haben die später mitgetheilten Versuche so gut wie keinen Einflufs auf das Resultat der im J. 1831 bekannt gemachten Versuche. Das Atomgewicht des Stickstoffs = 175 bestimmte ich nach Pb = 1294,224.

10. Die Mittelzahl aus den nach einzelnen Versuchen berechneten Atomgewichten ist um einen sehr geringen Bruch kleiner, als das richtige mittlere Atomgewicht. So mufste es sich verhalten, wenn die Summen der entgegengesetzten Fehler

im Metallgehalte des Bleioxyds einander vollkommen oder nahe gleich waren. Dieser Umstand giebt, bei der Einfachheit der Untersuchungsmethode, welche die Möglichkeit eines constanten Fehlers auszuschliefsen scheint, eine grofse Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit des Endresultates.

Es ist für mich eine angenehme Pflicht, hier meinem Freunde, Herrn Professor Spassky in Moskau, für seine Hülfe bei dieser Arbeit den verbindlichsten Dank auszusprechen. Der allgemeine Ausdruck für die von mir erkannte Verschiedenheit im Einflufs der entgegengesetzten Fehler ist von ihm angegeben.

Zusammensetzung einiger Quellenproducte von Island;

von *C. Bickell.*

Die Analysen der nachstehend bezeichneten Geisirwasser sind von mir auf Veranlassung des Herrn Professor Bunsen in dessen Laboratorium mit einem Material ausgeführt worden, das im Jahre 1846 unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmafsregeln unmittelbar aus der Quelle geschöpft und gleich darauf nach Europa transportirt war.

1) Wasser der Badhstofa-Quelle zu Reykir und der Scribla-Quelle bei Reykholt.

Die kochenden Wasserstrahlen der ersteren Quellen werden periodisch in transversaler Richtung von einem Geisirmund ausgeworfen, der sich aus Kieseltuff gebildet hat und dessen Umgebungen in einer noch fortwährenden Kieseltuffbildung begriffen sind. Die Scribla-Quelle, welche das im 12. Jahrhundert von Snorre-Sturleson erbaute, noch gegenwärtig von den Isländern benutzte Bad speist, setzt dagegen nur wenig Kieseltuff ab.

Das Wasser beider Quellen ist vollkommen klar, ohne merklichen Geschmack und von so schwacher alkalischer Reaction, dafs sich dieselbe kaum durch Veilchentinctur nachweisen läfst.

Zur Analyse wurden gegen 500 Grm. davon genau abgewogen und die Kieselerde durch Eindampfen mit Salzsäure abgeschieden. Vor und nach dem Versuch wurde das Abdampfschälchen, um die daran auf das Hartnäckigste adhärirende Kieselerde nicht zu verlieren, sorgfältig gewogen. Aus der von Kieselsäure befreiten, ammoniakalisch gemachten Lösung wurde der Kalk als oxalsaures Salz durch oxalsaures Ammoniak und die Schwefelsäure nach Zusatz von Salzsäure durch Chlorbarium gefällt. Man entfernte darauf das zugesetzte Barytsalz durch ein Gemenge von oxalsaurem, kohlensaurem und freiem Ammoniak und wiederholte diese Fällung nach dem Eindampfen und Verjagen des Salmiaks, bei dem in einigen Tropfen Wasser gelösten Salzrückstand. Die Flüssigkeit enthielt nun aufser Ammoniaksalzen, die leicht durch Glühen entfernt werden konnten, Chlormagnesium, Chlorkalium und Chlornatrium. Diese wurden auf die bekannte Art durch Quecksilberoxyd und Platinchlorid geschieden.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschah durch Fällen einer besonders abgewogenen Wassermenge durch salmiakhaltige, ammoniakalische Chlorcalciumlösung. Da der Niederschlag aufser kohlensaurem auch noch kieselsauren Kalk enthielt, so wurde der Kohlensäuregehalt desselben auf die gewöhnliche Weise aus dem Gewichtsverlust beim Behandeln mit Salzsäure in einem geeigneten, vor der Glasbläserlampe gefertigten Apparat bestimmt.

Die Chlorbestimmung geschah ebenfalls mit einer besonders abgewogenen Wassermenge.

Der Schwefelwasserstoffgehalt endlich wurde nach Dupasquier's Methode ermittelt.

Die Analyse ergab in 1 Liter Wasser von :

	der Badhstofa-Quelle in Reykir	der Scribla-Quelle bei Reykir
	Grm.	Grm.
Schwefel . . .	0,0036	
Chlor	0,1426	0,0814
Kohlensäure . .	0,1019	0,0780
Schwefelsäure .	0,0464	0,0549
Kieselerde . . .	0,2373	0,1663
Natron	0,0881	0,0956
Kali	0,0385	0,0318
Kalk	0,0124	0,0042
Magnesia . . .	0,0211	0,0107.

Werden diese Bestandtheile in der Ordnung mit einander combinirt, wie sie sich als Salze dem Grade ihrer *Löslichkeit* zufolge nacheinander bei der freiwilligen Verdunstung des Wassers abscheiden würden, so erhält man :

	Grm.		Grm.
Chlornatrium . . .	0,1655	Chlornatrium . . .	0,1346
Chlorkalium . . .	0,0074	Schwefels. Natron .	0,0019
Chlormagnesium . .	0,0488	Schwefels. Kali . .	0,0566
Schwefels. Kali . .	0,0625	Schwefels. Magnesia	0,0315
Schwefels. Kalk . .	0,0300	Schwefels. Kalk . .	0,0102
Schwefelwasserstoff .	0,0038	Kohlens. Natron . .	0,0402
Kohlensäure . . .	0,1019	Kohlensäure . . .	0,0615
Kieselerde	0,2373	Kieselerde	0,1663

Dieses Resultat stimmt bis auf den Alkaligehalt *sehr gut* mit Damour's Analyse desselben Wassers, das von Herrn Descloizeaux einige Monate später aus der Badhstofa-Quelle geschöpft war, überein. Damour fand nämlich :

Für 1 Liter Wasser der Badhstofa-Quelle

	Grm.
Schwefel	0,0061
Chlor	0,1554
Kohlensäure .	nicht bestimmt
Schwefelsäure . .	0,0397
Kieselerde . . .	0,2630
Natron	0,2529
Kali	0,0124
Kalk	0,0166
Magnesia . .	nicht bestimmt.

Da bei meiner Analyse jeder Verlust auf das Sorgfältigste vermieden und die gröfste Rücksicht auf die Fehlerquellen genommen war, durch welche der Alkaligehalt zu grofs zu werden pflegt, so glaube ich die von mir gefundenen Zahlen für richtig halten zu dürfen. Um indessen jeden Zweifel zu beseitigen, habe ich mit diesem Wasser noch eine besondere Alkalibestimmung vorgenommen, durch welche meine oben angegebenen Resultate vollständig bestätigt wurden *).

2) Zusammensetzung der Kieseltuffabsätze der Badhstofa-Quelle und der Scribla-Quelle.

Die Kieselabsätze dieser Quellen bilden eine schwer zersprengbare steinige Masse von grauweifser Farbe, die gewissen Varietäten der Kalktravertine auf das Täuschendste im äufsern Ansehen gleichen. Die Kieselerde, aus der sie ihrer Hauptmasse nach bestehen, gehört der unlöslichen Modification an. Die Alkalibestimmung geschah durch Aufschliefsen mit Fluorwasserstoffsäure; die übrigen Bestandtheile wurden aus der mit kohlensaurem Natron aufgeschlossenen Masse auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Die Analyse gab :

Procentische Zusammensetzung des Kieselabsatzes von der :

	Badhstofa-Quelle	Scribla-Quelle
Kieselerde . .	91,56	88,26
Schwefelsäure .	0,31	2,49
Eisenoxyd . .	0,18	3,26
Thonerde . .	1,04	0,69
Kalk	0,33	0,29
Magnesia . . .	0,47	Spuren
Natron . . .	0,19	0,11
Kali	0,16	0,11
Wasser . . .	5,76	4,79
	100,00	100,00.

*) In 1 Liter Wasser fand ich bei der ersten Bestimmung: Chlorkalium + Chlornatrium = 0,2271; die zweite, mit einer besondern Wassermenge vorgenommene Alkalibestimmung ergab 0,2201; ersteres Resultat ist bei der Berechnung der Analyse zu Grunde gelegt.

Da das Mineralwasser weder Eisenoxyd noch Thonerde enthält, so wird man annehmen dürfen, dafs der Gehalt an diesen Substanzen von dem Staubsande herrührt, welcher sich als Luftniederschlag während der Bildung des Kieseltuffs auf diesem absetzte.

Analyse der Aschen von Weifskraut und von weifsen Rüben;

von *K. Stammer.*

Frisches Weifskraut gab beim Trocknen im Wasserbade 93,44 pC. Wasser ab; die getrocknete Masse enthielt 11,62 pC. Asche, was 0,76 pC. vom frischen Kraut ausmacht. Die weifsen Rüben zeigten einen Gehalt von 93,31 pC. Wasser, die getrockneten enthielten 7,00 pC. Asche, die frischen also 0,46 pC.

Die Einäscherung geschah in einer flachen Schale in der Muffel bei einer Temperatur, die nicht hoch genug war, die Asche zu schmelzen; da diese fast ganz weifs ausfiel und kaum noch Kohle enthielt, so hielt ich es nicht für nöthig, diese letztere noch weiter auf ihre anorganischen Bestandtheile zu untersuchen.

Die Bestimmung der Kohlensäure machte ich nach der Methode von Fresenius und Will.

Die Phosphorsäure bestimmte ich bei der Asche des Weifskrautes durch Fällen in der Siedehitze mit essigsaurem Natron und Eisenchlorid, Zersetzung des Niederschlages mit Schwefelammonium und Fällung mit Ammoniak und schwefelsaurer Bittererde; bei der Asche der weifsen Rüben wandte ich zur Fällung der Phosphorsäure essigsaures Bleioxyd an; der Niederschlag wurde ebenso behandelt wie der vorige.

Die beiden Aschen enthielten weder Mangan noch Natron. Ihre Zusammensetzung fand ich, wie folgt:

1) *Weifskraut.* (Brassica oleracea.)

Kohlensäure	12,42
Kohle und Sand . . .	2,23
Kieselsäure	0,35
Phosphorsaures Eisenoxyd	1,10
Kalk	10,84
Bittererde	3,21
Chlorkalium	8,00
Kali	41,45
Schwefelsäure	7,12
Phosphorsäure	13,71
	100,43.

Nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand giebt diefs, auf 100 berechnet, folgende Zahlen:

Kieselsäure	0,40
Phosphorsaures Eisenoxyd	1,28
Kalk	12,64
Bittererde	3,74
Chlorkalium	9,33
Kali	48,32
Schwefelsäure	8,30
Phosphorsäure	15,99
	100,00.

2) *Weifse Rüben.* (Brassica Rapa.)

Kohlensäure	8,03
Kohle und Sand	1,09
Kieselsäure	0,98
Phosphorsaures Eisenoxyd	1,40
Kalk	12,07
Bittererde	1,51
Chlorkalium	9,80
Kali	42,71
Schwefelsäure	9,16
Phosphorsäure	14,18
	100,93.

Dieselbe Berechnung, wie oben, liefert:

Kieselsäure	1,06
Phosphorsaures Eisenoxyd	1,53
Kalk	13,15
Bittererde	1,65
Chlorkalium	10,67
Kali	46,52
Schwefelsäure	9,97
Phosphorsäure	15,45
	100,00.

Notiz über Stickstoffbleioxyd;

von *Demselben.*

Bd. XXXIX S. 23 im Journ. für pract. Chem. hat Hr. Bley eine Bleiverbindung beschrieben, die er für Stickstoffbleioxyd ansieht und deren Zusammensetzung als solches er ausgemittelt haben will.

Diese Verbindung eines Oxyds mit Stickstoff scheint sehr unwahrscheinlich; ich untersuchte daher den Körper und gelangte zu einem ganz andern Resultate, als Hr. Bley.

Ich glühte reines salpetersaures Bleioxyd in einem porzellanenen Tiegel mit der Vorsicht, dafs die Hitze gleichmäfsig und nicht zu heftig wurde; ich erhielt so nach mehreren Versuchen eine gröfsere Menge der schmutzig gelbrothen Verbindung, die sich durch weiteres Glühen in gelbes Bleioxyd verwandelte. Nachdem ich sie von dem anhängenden Oxyde mechanisch getrennt hatte, übergofs ich sie in einer kleinen, mit Wasser gefüllten Retorte mit Salpetersäure; diefs verursachte eine ziemlich schwache Gasentwickelung; das Gas konnte ich nicht weiter untersuchen, da es sich in dem Wasser, das zum

Entfernen der atmosphärischen Luft diente, gänzlich löste. Ob es Kohlensäure war, die vom Bleioxyd absorbirt worden, ob es eine niedere Oxydationsstufe des Stickstoffs war, lasse ich dahingestellt seyn.

Ich schlug nun, um die Zusammensetzung der Bleiverbindung zu ermitteln, den nächsten Weg ein, ich untersuchte das Gas, das beim Glühen entweicht.

Zu dem Ende brachte ich einige Gramme des rothen Pulvers in eine Verbrennungsröhre und liefs so lange trockne Kohlensäure durchstreichen, bis der Apparat nahezu keine atmosphärische Luft mehr enthielt, und glühte sodann die Röhre längere Zeit, während ich einen schwachen Kohlensäurestrom unterhielt, den ich auch noch während des Erkaltens fortdauern liefs, wonach die rothe Verbindung ganz in gelbes Bleioxyd übergegangen war.

Das Gas fing ich über einer gesättigten Kochsalzlösung auf, entfernte die Kohlensäure durch Schütteln mit Kalihydrat und liefs das übriggebliebene Gas, das nur sehr wenig Raum einnahm, längere Zeit in einem graduirten Rohre mit Phosphor in Berührung. Dieser absorbirte davon $\frac{3}{11}$ des Volums, das Uebrige war Stickstoff.

Es war also das untersuchte Gas nichts anderes als atmosphärische Luft, vom Apparate herrührend, der nicht ganz davon gereinigt werden konnte, *und etwas Sauerstoff* aus der Bleiverbindung, *welche also keineswegs Stickstoffbleioxyd, sondern ein Gemenge von Bleioxyd mit Mennige ist.*

Ueber schwefligsaures Phosphorchlorid;

von *P. Kremers.*

Bekanntlich erhält man nach H. Rose eine Verbindung von Schwefelsäure mit Phosphorchlorid, wenn man wasserfreie

Schwefelsäure und Phosphorchlorür zusammenbringt, indem letzteres sich auf Kosten der Schwefelsäure oxydirt. Ein Versuch, den ich im Laboratorium des Herrn Prof. Will anstellte, lehrte mich, eine ähnliche Verbindung darzustellen, indem ich wieder dieselben Elemente, nur anders gruppirt, zusammenbrachte. Leitet man nämlich über Phosphorchlorid einen Strom trockner schwefliger Säure, so verbinden sich diese beiden Körper unter starker Wärmeentwickelung zu einer grünlich gefärbten Flüssigkeit. Beim Rectificiren derselben entweicht ein Theil schweflige Säure und man erhält ein Destillat, welches der Formel: $P Cl_5$, 2 SO_2 *) entspricht.

0,6045 Grm.	gaben	0,3485	$(MgO)^2 PO_5$	= 0,0709 P.
0,439 „	„	1,1407	Ag Cl	= 0,282 Cl.
0,6434 „	„	0,574	BaO SO_3	= 0,0787 S.

Hieraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

P	= 11,73	die Formel:	PCl_5, 2 SO_2	giebt 11,71
Cl_5	= 64,24	„ „	„ „ „ „	64,87
S_2	= 12,23	„ „	„ „ „ „	11,71
O_4	= 11,80	„ „	„ „ „ „	11,71
	100,00			100,00.

Diese wasserhelle, sehr stark wasseranziehende, Augen und Respirationsorgane sehr belästigende Verbindung übertrifft an Licht brechender Kraft wohl noch den Schwefelkohlenstoff und theilt aufserdem mit ihm die Eigenschaft, Jod mit rother Farbe zu lösen. Das spec. Gew. derselben fand ich bei 14° C. zu 1,667; sie siedet bei 100° C. Bringt man sie mit Wasser zusammen, so sinkt sie, wie auch das schwefelsaure Phosphorchlorid, in Tropfen unter und zerlegt sich allmählig in schweflige Säure, Salzsäure und Phosphorsäure, indem das Wasser seinen Einfluſs auf das Phosphorchlorid geltend macht. Schwefelsäure wird hierbei nicht gebildet. Dieses Verhalten gegen Wasser wurde zur Analyse benutzt, wobei die schweflige Säure durch chlor-

*) Dieselbe Verbindung ist kürzlich von Persoz dargestellt worden (Compt. rend. XXVIII, 86.) d. R.

saures Kali in Schwefelsäure übergeführt wurde. Diese Verbindung löst noch eine ziemliche Menge Phosphorchlorid, welches nach einiger Zeit schon bei ruhigem Stehen und bei gewöhnlicher Temperatur aus derselben in durchsichtigen quadratischen Tafeln herauskrystallisirt, wogegen es nach H. Davy beim Schmelzen in Säulen anschiefst. Die Mutterlauge, woraus sich die Krystalle abgesetzt haben, entspricht wieder der Formel: $P Cl_5$, $2 SO_2$. Die Analyse derselben ergab Folgendes:

0,6435 Grm.	gaben	0,2735	$(MgO)^2 PO_5$	= 0,078	P.
0,5498 »	»	1,4565	Ag Cl	= 0,36	Cl.
0,5885 »	»	0,4905	$BaO SO_3$	= 0,0673	S.

Die procentische Zusammensetzung ist demnach:

P	= 12,12	die Formel:	P	Cl_5	2	SO_2	giebt	11,71
Cl_5	= 65,48	»	»	»	»	»	»	64,87
S_2	= 11,44	»	»	»	»	»	»	11,71
O_4	= 10,96	»	»	»	»	»	»	11,71
	100,00							100,00.

Vergleicht man letztere Analyse mit der erstern, so findet man, dafs die berechnete Formel ziemlich in der Mitte von beiden liegt. In der ersten ist der Schwefel- und Sauerstoffgehalt, in der zweiten der Phosphor- und Chlorgehalt etwas höher, als die Rechnung ihn ergiebt, ohne Zweifel, weil in ersterer etwas schweflige Säure, in letzterer etwas Phosphorchlorid in Auflösung erhalten wird; wenigstens fand ich nach nochmaliger Destillation den Schwefelgehalt in ersterer um 0,4 pC. geringer, als die Probe vor derselben zeigte. Demnach mufs diese Verbindung, um sie rein zu erhalten, einer abermaligen Destillation unterworfen werden. Leitet man schweflige Säure durch diese Verbindung, so absorbirt sie noch 1 Aeq. derselben, welches übrigens nur sehr schwach gebunden ist und schon bei gewöhnlicher Temperatur, mehr noch bei gelindem Erwärmen entweicht, was denn auch die Analyse dieser Verbindung etwas erschwert.

0,85 Grm. gaben 0,3235 $(MgO)^2 PO_5$ = 0,0923 P.
0,6205 » » 1,483 Ag Cl = 0,3665 Cl.
0,5 » » 0,579 BaO SO_3 = 0,0794 S.

Die procentische Zusammensetzung dieser Verbindung ist demnach :

P	= 10,86	die Formel:	P	Cl_5	3	SO_2	giebt	10,48
Cl_5	= 59,07	»	»	»	»	»	»	58,08
S_3	= 15,88	»	»	»	»	»	»	15,72
O_6	= 14,19	»	»	»	»	»	»	15,72
	100,00							100,00.

Sie unterscheidet sich nur durch geringeres spec. Gew. und Lichtbrechungsvermögen von der vorigen.

Ammoniak, über schwefligsaures Phosphorchlorid geleitet, giebt dieselben Erscheinungen, die man erhält, wenn man seine Bestandtheile für sich mit Ammoniak behandelt. Man erhält nämlich Salmiak, trocken zweifach schwefligsaures Ammoniak und ein weifses Pulver, das sich von dem durch Behandlung von Phosphorchlorid mit Ammoniak erhaltenen nicht unterscheidet. Eine vorläufige Prüfung der bei 100° getrockneten Substanz gab indefs nur 36,18 pC. Phosphor.

Ueber die einfachen Platincyanverbindungen ;

von *Bernard Quadrat.*

Im 63. Bande Seite 164—194 dieser Annalen habe ich die Resultate meiner Untersuchung über Platincyanverbindungen veröffentlicht. Ich begann die Untersuchung der Platincyanverbindungen in der Absicht, die dem Gmelin'schen Kalisalze entsprechend zusammengesetzen Verbindungen darzustellen und ihre Eigenschaften näher zu studiren. Die unläugbar mühsame und im Grunde genommen auch nicht sehr ausgiebige Darstellungsart

mittelst Blutlaugensalz und Platinschwamm nöthigte mich, von der von mir (in diesen Annalen Band 63 Seite 167) angegebenen Methode Gebrauch zu machen. Durch den dabei angewandten Ueberschufs von Cyankalium erzielt man aber die Bildung des nach der Formel : $Pt_5 K_6 Cy_{11}$ zusammengesetzten Kalisalzes. Dieses Salz krystallisirt, wie oben bemerkt (Bd. 63 S. 167) ausnehmend leicht und nach 2—3maligem Umkrystallisiren erhält man dasselbe rein und nach oben angeführter Formel zusammengesetzt. Dieses Kalisalz ($Pt_5 K_6 Cy_{11}$) ist nicht ein Gemenge von dem einfachen Kalisalz ($Pt K Cy_2$) und K Cy.

Stellt man aus demselben die übrigen Verbindungen dar, so erhält man Salze von der Zusammensetzung $Pt_5 M_6 Cy_{11}$. (wo M das entsprechende Metall vertritt).

Kocht man das $Pt_5 K_6 Cy_{11}$ lange Zeit hindurch mit Wasser, so erhält man nach öfterem Umkrystallisiren Verbindungen, deren Platingehalt je nach der öfteren Umkrystallisation stets höher steigt, bis derselbe endlich das Maximum 51,98 pC. erreicht.

Ich erhielt Kalisalze, deren Platingehalt, wie folgt, durch Umkrystallisiren immer zunahm.

Die erste Umkrystallisation gab	49,05	pC.	Pt
eine spätere „ „	50,35	„	„
die letzte „ „	51,65	„	„

Die Formel : $Pt K Cy_3$ erheischt 51,98 pC. Platin.

In dem Bd. 65 S. 250 ist angeführt, dafs die aus dem grünen Platincyankupfer mittelst Schwefelwasserstoff dargestellte Säure schwefelhaltig sey und nach Sättigung mit einer Basis Eisenoxydsalze blutroth färbe und dafs die damit dargestellten Salze meistens eine Schwefelcyanverbindung enthalten. Die genaueste Untersuchung hat mir jetzt dargethan, dafs die von mir in meiner ersten Abhandlung beschriebenen Salze frei sind von einer Einmischung einer Schwefelverbindung; und ich besitze selbst eine Platincyanwasserstoffsäure, welche, aus einem zusammengesetzten Kupfersalz dargestellt, keine Spur von einer

Die Krystalle sind in Wasser löslich; bei einer Temperatur von 100° C. werden sie anfangs rothbraun, dann blau. Bei 180° werden sie gelb.

0,932 Grm. lufttrocknen Kalksalzes verl. bei 180° 0,190 Grm. Wasser. Dieses entspricht 20,38 pC. Krystallwasser.

0,742 Grm. bei 180° getrockneter Substanz gaben 0,427 Grm. Platin = 57,55 pC. und 0,215 Grm. kohlensauren Kalk, entsprechend 11,56 pC. Calcium.

Versuch			Rechnung	
Pt	57,55	Pt	1233	57,80
Ca	11,56	Ca	250	11,72
Cy	30,89	Cy_3	650	30,48
	berechnetes Atomgewicht		2133	
	gefundenes „		2142.	

Versetzt man die Auflösung des Platincyancalciums mit einer Lösung von Chlorcalcium im Ueberschusse, so erhält man beim Abdampfen klare, glänzende, sechsseitige Prismen des prismatischen Systems, von blafs grünlichgelber, längs der Axe intensiv zeisiggrüner Durchsichtigkeitsfarbe, aus den Prismaflächen lichtblauer Diamantglanz. Es sind diese Krystalle eine Verbindung von Platincyancalcium mit Chlorcalcium.

Barytsalz.

Durch Kochen mit Aetzbaryt wird das Kupfersalz derart zerlegt, dafs an die Stelle des Kupfers Barium tritt und wasserfreies Kupferoxyd sich abscheidet. Durch Filtriren und Einleiten von Kohlensäure entfernt man das Kupferoxyd, sowie auch den überschüssig zugesetzten Baryt. Beim Abdampfen der Flüssigkeit schiefsen Krystalle des Barytsalzes an.

Sechsseitige Prismen mit Endfläche, hemiprismatisch :

$$P + \infty \,.\, P - \infty \,.\, \overline{P}r + \infty.$$

Tiefcitrongelb, durchsichtig, auf den Prismaflächen violettblaues Schillern. In der Axenrichtung zeigen die Krystalle lichtes Gelbgrün als Durchsichtigkeitsfarbe.

Die Krystalle sind in heifsem Wasser löslicher als in kaltem, bei 140° werden dieselben orange, mit einem Stich in's Braune, dann grünlich und zuletzt weifs.

Das Krystallwasser beträgt 15,3 pC.

0,742 Grm. bei 180° getrockneten Salzes gaben, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure versetzt, 0,394 Grm. schwefelsauren Baryt = 31,25 pC. Barium.

Das Platin wurde aus einer andern Quantität Salzes bestimmt, und zwar wurden auf 1,170 Grm. Substanz 0,523 Grm. Platin = 44,70 pC. entsprechend erhalten.

Der procentische Verlust ergiebt die Menge des in der Verbindung enthaltenen Cyans = 24,05 pC.

Versuch		Rechnung		
Pt	44,70	Pt	1333	44,98
Ba	31,25	Ba	858	31,30
Cy	24,05	Cy_2	650	23,70
	berechnetes Atomgewicht		2741	
	gefundenes „		2721.	

Magnesiasalz.

Das nach der Formel : Pt Mg Cy_2 zusammengesetzte Salz wurde nach der von mir für das Pt_5 Mg_6 Cy_{11} angegebenen Methode (diese Annalen Bd. 63 S. 175) dargestellt; jedoch nahm ich statt Aetheralkohol, rectificirten Weingeist. Ich hatte sehr oft Gelegenheit, die Bildung verschieden gefärbter Krystalle zu bemerken. War die Lösung in Alkohol concentrirt, so erschienen im Beginn des Krystallisirens ungefärbte durchsichtige Nadeln, welche in demselben Maafse als der Alkohol verdunsteten, schwefelgelb wurden und sich endlich in fleischrothe Krystalle verwandelten.

Bei der Krystallisation findet eine, jedoch unbedeutende, Abscheidung eines bräunlichen Körpers statt.

Läfst man eine heifs gesättigte wässerige Lösung des Salzes erkalten, so bilden sich blutrothe Krystalle.

Die Krystallform ist dieselbe, welche das $Pt_5 Mg_6 Cy_{11}$ besitzt. Erhitzt wird es schwefelgelb, später braun.

0,576 Grm. bei 280° getrockneter Substanz gaben durch Glühen mit Schwefelsäure 0,346 Grm. Platin = 60,07 pC. und 0,2133 Grm. schwefelsaurer Magnesia = 7,71 pC. Magnesium.

Das Cyan beträgt 32,22 pC.

Versuch			Rechnung	
Pt	60,07	Pt	1233	60,44
Mg	7,71	Mg	1577	7,73
Cy	32,21	Cy_2	650	31,83
berechnetes Atomgewicht			2040,7	
gefundenes „			2053.	

Ammoniaksalz.

Cyanplatinwasserstoff ist, wie ich in der ersten Abhandlung über Platincyanverbindung bemerkte, das empfindlichste Reagens auf Ammoniak, wodurch sich derselbe gelb färbt.

Leitet man über bei 100° getrockneten Platincyanwasserstoff trocknes Ammoniakgas, jedoch mit der Vorsicht, dafs der Platincyanwasserstoff im Ueberschusse vorhanden ist, so färbt sich derselbe gelb, ein Ueberschufs von Ammoniak zerstört die gelbe Farbe, an deren Stelle die weifse Farbe tritt. An der Luft färbt sich die weifse Verbindung gelb durch Ammoniakverlust und reagirt zugleich sauer.

Versucht man aus Platincyankalium und schwefelsaurem Ammoniak durch Zusammenbringen der entsprechend wässerigen Lösungen, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit Alkohol das Ammoniaksalz darzustellen, so bilden sich beim Abkühlen der alkoholischen Lösung prismatische Krystalle, welche, so lange sie sich in der Flüssigkeit befinden, farblos, an der atmosphärischen Luft sich gelb färben, Ammoniak verlieren und sauer

reagiren; in eine Ammoniakatmosphäre gebracht, werden dieselben farblos.

Kupfersalz.

Eine Lösung von Platincyankalium fällt aus Kupfervitriollösung hellgrünes Platincyankupfer, welches alle Eigenschaften mit dem $Pt_5\ Cu_6\ Cy_{11}$, mit Ausnahme seiner Zusammensetzung, theilt.

Die analytischen Resultate sind, wie folgt:

1,150 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,629 Grm. Platin = 54,67 pC. und 0,249 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 17,30 pC. Kupfer.

Die Cyanmenge ist somit 28,03 pC.

Versuch			Rechnung	
Pt	54,67	Pt	1233,0	54,10
Cu	17,30	Cu	396,6	17,36
Cy	28,03	Cy_2	650,0	28,54
	berechnetes Atomgewicht		2279,6	
	gefundenes „		2256,0.	

Das Kupfersalz löst sich in Ammoniak auf, aus welcher Lösung durch freiwilliges Verdunsten blaue Krystalle entstehen.

Ist das angewandte Kupfersalz frisch dargestellt, so erhält man grofse, dicke, lasurblaue Krystalle; war das Kupfersalz trocken, resultiren feine Nadeln.

Es existiren zwei Verbindungen des Platincyankupfers mit Ammoniak; die ammoniakreichere liefert grofse, dicke, lasurblaue; die ammoniakärmere feine, nadelförmige, kornblumenblaue Krystalle.

Schliefslich bemerke ich, dafs ich durch Einleiten von Chlor in die Lösung des Platincyankaliums ($Pt\,K\,Cy_2$) ein neues Salz, wahrscheinlich das Platincyanidkalium, erhalten habe, mit dessen Untersuchung ich eben beschäftigt bin.

Beobachtungen über das Gefrieren des Weins und der Mischungen von Alkohol und Wasser;

von *Boussingault* *).

Herr Vergnette-Lamotte hat in seiner interessanten Abhandlung **) über die Wirkung der Kälte auf den Wein nachgewiesen, dafs der gefrorene Theil des Weins bei der Destillation genau die Menge von Alkohol giebt, welche dem flüssig gebliebenen Theil fehlt. Diese Thatsache erklärt, warum die Vermehrung des Alkoholgehaltes nicht der Menge von Eis entspricht, welche man bei theilweisem Gefrieren des Weins erhält.

Wenn der Wein einer anhaltenden und hinreichend starken Kälte ausgesetzt wird, so sieht man zuerst an den Wänden des Gefäfses krystallinische Blättchen von seideartigem Glanze erscheinen, die sich immer weiter, bis in's Innere der erkalteten Flüssigkeit ausdehnen. Diese Krystalle sind nach der Ansicht des Hrn. Vergnette-Lamotte eine eigenthümliche Verbindung, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, bei — 6° erstarrt und welche bestimmte Mengen von Alkohol und Wasser enthält. Ich kann diese Ansicht, gestützt auf die mitzutheilenden Beobachtungen, nicht annehmen und ich glaube, dafs die während des Erkaltens von Wein vorgehenden Erscheinungen sich erklären lassen, ohne dafs es nöthig ist, eine eigenthümliche Verbindung anzunehmen.

Ich beginne mit der Erklärung, dafs bei sorgfältigem Studium dessen, was sich auf die Verbesserung der Weine durch die Kälte bezieht, ich Gelegenheit hatte, die vollkommene Genauigkeit der practischen Angaben zu erkennen, welche Hr. Vergnette-

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. XXV, 363.

**) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. XXV, 353.

Lamotte anführt: so habe ich das saure weinsaure Kali, die stickstoffhaltige Substanz, sich in dem Maafse niederschlagen sehen, als die Temperatur des Weins abnahm; auch habe ich beobachtet, dafs die Eisstücke nach dem Schmelzen eine alkoholische Flüssigkeit liefern, und dafs sie folglich nicht, wie man allgemein annimmt, beinahe reines gefrorenes Wasser sind.

Um mit gröfserer Leichtigkeit das Fortschreiten des Erkaltens in dem Wein oder alkoholischen Flüssigkeiten beobachten zu können, habe ich die Flüssigkeiten in Glasgefäfse eingeschlossen.

Am Abend eines Tages im verflossenen December habe ich, da ein heftiger Nordwind eine grofse Kälte vorhersehen liefs, in einem Garten zwei Flaschen mit weifsem Wein vom Liebfrauenberg aus dem Jahr 1846, welcher 12,5 pC. (Volum) absoluten Alkohol enthielt, der Kälte ausgesetzt. Am Morgen war der Wein in den Flaschen vollständig gefroren, kaum dafs man aus einer derselben einen Cubikcentimeter einer Flüssigkeit ausgiefsen konnte, welche einen sehr angenehmen weinigen Geschmack besafs, die aber beim Probiren nicht feuriger zu seyn schien, als der, der Kälte ausgesetzte Wein. Die in den Flaschen enthaltene Masse war so hart, dafs es schwer war, einen eisernen Stab durchzustofsen. Das Thermometer war auf — 10° gefallen.

Da die Kälte anhielt, so setzte ich die folgende Nacht verschiedene Flaschen derselben aus, welche enthielten:

A. Weifsen Wein von 1846, von 12,5 pC. Gehalt an absolutem Alkohol.
B. Mischung von Wasser und Alkohol, von 13 pC. Gehalt an absolutem Alkohol.
C. Mischung von Wasser und Alkohol, von 15 pC. Gehalt an absolutem Alkohol.
D. Mischung von Wasser und Alkohol, von 20 pC. Gehalt an absolutem Alkohol.

E. Mischung von Wasser und Alkohol, von 45 pC. Gehalt an absolutem Alkohol.

Am Morgen zeigte das Thermometer 6° unter 0 an. Der weifse Wein A blieb flüssig; man bemerkte darin eine geringe Trübung. In der Mischung B waren einige schöne Eisblättchen zu erkennen; sie waren vollkommen durchsichtig und äufserst dünn; diese Blättchen, 3 oder 4 an der Zahl, schwammen in der Flüssigkeit. Die Mischungen C, D, E, zeigten keine Spur von Eis.

Dieselben Flüssigkeiten wurden von Neuem während der Nacht in den Garten gestellt, der weifse Wein A gefror hierbei.

Die Mischung B war wie der Wein gefroren; die geringe Menge von Flüssigkeit, welche man daraus erhalten konnte, schien dem Geschmack nach nicht reicher an Alkohol zu seyn, als die Mischung selbst.

Die Mischung C zeigte Eisblättchen, welche $\frac{1}{4}$ des ganzen Volums einnahmen; nach Abscheidung dieses Eises durch Filtration ergab sich bei der Prüfung der Flüssigkeit, welche dem Gefrieren widerstanden hatte, dafs dieselbe einen Gehalt von 17 pC. am hunderttheiligen Alkoholometer zeigte, als die Temperatur derselben auf 20° gestiegen war.

Die Mischungen D und E waren flüssig geblieben.

An dem Morgen, an welchem diese Thatsachen beobachtet wurden, zeigte das Thermometer 7° unter 0; am Abend vorher, als die Flüssigkeiten in den Garten gebracht wurden, war die Temperatur der Luft 6°,3 unter 0.

Da Thauwetter eintrat, so konnte ich diese Beobachtungen nicht fortsetzen; aber wie wenig zahlreich sie auch sind, so genügen sie doch zu zeigen, dafs in einer Mischung von Wasser und Alkohol, welche 13—15 Volumprocente absoluten Alkohol enthält, sowie in Wein, bei einer Kälte von — 6 oder — 7° sich Eis bilden kann. Es ist daher äufserst wahrscheinlich, dafs der Wein sich beim Gefrieren ebenso verhält, wie die

Mischungen von Alkohol, mit welchen ich meine Versuche angestellt habe.

Ueber die Oxydation organischer Verbindungen; von *Justus Liebig.*

In den Versuchen der Herren Schlieper und Guckelberger über die Oxydation des Leims, Kässtoffs, Albumins und Fibrins, wurde als eins der merkwürdigsten und constantesten Producte eine ätherartige Flüssigkeit, das Valeronitril erhalten, welches die Elemente des baldriansauren Ammoniaks enthält, von dem sich die Elemente des Wassers (und darin aller Sauerstoff der Säure) getrennt haben.

Durch einen Oxydationsprocefs entstanden, gehört die Bildung dieses *sauerstofffreien* und stickstoffhaltigen Körpers gewifs zu den unerwartetsten Thatsachen, und es erschien defshalb nicht uninteressant, die Entstehung desselben einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Die genannten Thiersubstanzen werden bekanntlich durch die Einwirkung von kaustischen Alkalien, sowie von Säuren in höheren Temperaturen vollständig zerlegt. Aus der Untersuchung von Fr. Bopp (diese Ann. Bd. LXIX S. 16) ergiebt sich, dafs man in beiden Zersetzungsprocessen aus Fibrin, Albumin und Kässtoff zwei stickstoffhaltige Verbindungen erhält, das Tyrosin und das Leucin; aus Leim entsteht durch die Einwirkung der Säuren und Alkalien Leucin und Glycocoll. Leucin und Tyrosin entstehen ebenfalls in dem Fäulnifsprocefs des Albumins, Fibrins und Kässtoffs. Die Beständigkeit der Bildung dieser Körper in drei so verschiedenen Zersetzungsweisen giebt der Vermuthung Raum, dafs Albumin, Fibrin und Kässtoff gepaarte Verbindungen sind, welche als Paarlinge unter andern Leucin und Tyrosin enthalten. In ähnlicher Weise scheint das

Glycocoll oder eine Verbindung, welche beim Hinzutreten von den Elementen des Wassers Glycocoll bildet, ein Paarling der Leimsubstanz zu seyn.

Die gröfsere Masse der andern Producte, welche durch Säuren und Alkalien, sowie durch Fäulnifs aus den genannten Thierstoffen entstehen, sind stickstofffrei, es sind organische Säuren, Buttersäure, Valeriansäure, Metacetonsäure, Essigsäure. Buttersäure macht die Hauptmasse derselben aus. In den Versuchen von Bopp wurden, aus den der *Fäulnifs* unterworfenen Thiersubstanzen, viele Pfunde reiner und wasserfreier Buttersäure dargestellt.

Aus allen der Oxydation unterworfenen Thiersubstanzen erhielt Herr Guckelberger, aber in ungleichen Verhältnissen, unter den stickstofffreien Producten, Buttersäure, Capronsäure, Valeriansäure, Metacetonsäure, Essigsäure, Ameisensäure, sodann mehrere Aldehyde, Aldehyd der Essigsäure, Buttersäure, Metacetonsäure und Bittermandelöl. Die stickstoffhaltigen bestanden aus Blausäure und Valeronitril. Der Rückstand der Destillation dieser Thierstoffe mit Schwefelsäure und Braunstein enthielt weder Leucin noch Tyrosin.

Als gepaarte Verbindungen gedacht, würden Albumin, Fibrin und Kässtoff aus einer Gruppe stickstoffhaltiger Verbindungen bestehen, welche beim Hinzutreten der Elemente des Wassers und von *Sauerstoff* in Ammoniak, Leucin, Tyrosin (beim Leim in Glycocoll), oder in Ammoniak, Valeronitril und Blausäure und in Aldehyde oder organische Säuren sich spalten würden.

Die erwähnten Producte entstehen in einer Mischung, welche Braunstein oder chromsaures Kali und *freie Schwefelsäure* enthält und es ist ganz wahrscheinlich, dafs der Oxydation, eine Spaltung des Albumins, des Caseïns, Fibrins und Leims durch die Wirkung der Säure in Ammoniak, Leucin, Tyrosin, Glycocoll und auf der andern Seite in gewisse stickstofffreie Producte

vorangeht, ganz wie es geschehen würde, wenn der Braunstein nicht vorhanden wäre.

Nach beiden Voraussetzungen wären Valeronitril und Blausäure secundäre Zersetzungsproducte, entstanden durch die Einwirkung der Säuren, bei Gegenwart von Sauerstoff, auf eins oder das andere, der durch Alkali, Säuren und Fäulnifs entstehenden festen und nicht flüchtigen stickstoffhaltigen Producte, des Leucins, Tyrosins oder Glycocolls.

Diese Ansicht hat sich, was das Valeronitril und vielleicht die Blausäure betrifft, vollkommen bestätigt.

Wenn man Leucin (Käsoxyd Gmelin's, Aposepedin Proust's) mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein destillirt, so erhält man als flüchtige Producte Valeronitril und Kohlensäure. Bei Anwendung concentrirterer Säure ist das Destillat sauer, von Valeriansäure, und in diesem Fall bleibt Ammoniak im Rückstand.

Beim Hinzutreten von Sauerstoff spaltet sich demnach das Leucin in Valeronitril, Kohlensäure und Wasser.

Nach den Versuchen von Fr. Bopp liefert Tyrosin bei Behandlung mit Oxydationsmitteln keine stickstoffhaltigen flüchtigen Producte.

Mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein zerfällt das Glycocoll in Blausäure, Kohlensäure und Wasser. Die Blausäure stellt das Nitril der Ameisensäure dar, sie entsteht aus dem ameisensauren Ammoniak auf dieselbe Weise, wie das Benzonitril aus Benzoësäure.

Eine ganz andere Zersetzungsweise erfährt das Leucin durch Bleisuperoxyd, durch Hinzuführung von Sauerstoff, bei Abwesenheit einer Säure; man erhält in diesem Fall nur Spuren von Valeronitril. Das Hauptproduct ist das von Guckelberger entdeckte Butyraldehyd *); eine ätherartige, ölartige, im Wasser

*) Die Analyse des hierbei erhaltenen Butiraldehyds ergab: 0,2282 Grm. Substanz 0,5635 Kohlensäure und 0,2345 Wasser. In 100 Theilen:

ziemlich lösliche Verbindung, welche ganz besonders durch ihre Eigenschaft ausgezeichnet ist, mit Ammoniak eine schön krystallisirende, im Wasser wenig lösliche Verbindung zu bilden. Bei der ersten Einwirkung des Bleisuperoxyds geht Valeronitril über, dann eine Menge Butiraldehyd und zuletzt Ammoniak, welches letztere bewirkt, dafs in der Vorlage die Ammoniakverbindung sich bildet, in Folge welcher die übergegangenen ölartigen Flüssigkeiten krystallinisch erstarren. Ich habe früher gezeigt, dafs man aus Leucin (welches die Elemente enthält von Cyansäure, Amyläther und Wasser) durch Schmelzen mit Kalihydrat Valeriansäure, Wasserstoffgas und Ammoniak und bei stärkerer Einwirkung des Alkali's Buttersäure, Ammoniak und Wasserstoff erhalte.

Was die stickstofffreien Producte betrifft, welche die genannten Thiersubstanzen in Oxydationsprocessen liefern, so ist es wohl kaum anzunehmen, dafs ein jedes derselben aus einem besonderen Paarling entspringt, welcher einen Bestandtheil des Albumins, Fibrins oder Kässtoffs ausmacht. Man würde sonst ebensoviel Paarlinge annehmen müssen, als man verschiedenartige Producte erhält. Die eine Reihe dieser Producte gehört zu einer Klasse von Säuren, deren Beziehung und Zusammenhang zu einander unverkennbar ist. Die Valeriansäure, Capronsäure, Buttersäure, Metacetonsäure, Essigsäure, Ameisensäure sind Glieder der Reihe $(C_2\ H_2)_n\ O_4$ und alle bis jetzt vorliegenden Beobachtungen lassen keinen Zweifel, dafs aus einer dieser Säuren, einer höheren Ordnung, oder von einem zusammengesetzteren Radikal durch einfache Hinzuführung von Sauerstoff, Säuren von einfacherem Radikal entstehen können. In seiner

---

	berechnet	gefunden
C_6	66,7	67,3
H_6	11,1	11,4
O_3	22,2	„

wichtigen Untersuchung der Oxydationsproducte der Oelsäure (einer Säure, welche nicht in die Reihe 2 $(CH)_n + O_4$ gehört) erhielt Redtenbacher acht Säuren, darunter eine neu entdeckte, welche Glieder dieser Reihe sind, nämlich Essigsäure, Metacetonsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Oenanthylsäure, Caprilsäure und Pelargonsäure und es ist von Dr. Schneider (diese Ann. Bd. LXX, S. 107) ein entscheidender Beweis geliefert worden, dafs eine ganze Anzahl dieser Säuren durch einen Oxydationsprocefs aus sauerstofffreien Substanzen, wie aus den bei der trocknen Destillation von Fetten gebildeten ölartigen Kohlenwasserstoffen erhalten werden kann. Aus dem gereinigten Destillationsproduct der Oelsäure, welches Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältnifs von 6 : 5 enthielt, bekam Schneider durch Behandlung mit Salpetersäure, Oenanthylsäure, Capronsäure, Valeriansäure, Essigsäure, Metacetonsäure. Bei Anwendung von Chromsäure (einem Gemenge von doppeltchromsaurem Kali mit Schwefelsäure) erhielt er hingegen nur Essigsäure und Metacetonsäure. Die Säuren der Reihe aufwärts über der Metacetonsäure waren, wenn sie überhaupt entstanden, wie Valeriansäure etc., durch die Chromsäure in sauerstoffreichere übergeführt.

Man kann sich mehrere Vorstellungen über die Art und Weise machen, wie durch Aufnahme von Sauerstoff die Säuren von zusammengesetzterem Radikal übergeführt werden in einfachere Verbindungen. Die Buttersäure enthält auf dieselbe Kohlenstoff- und Wasserstoffmenge nur halbsoviel Sauerstoff wie die Essigsäure, die Capronsäure halbsoviel wie die Metacetonsäure, die Buttersäure halbsoviel wie die Caprilsäure und es liegt sehr nahe zu glauben, dafs durch einfache Hinzufügung von Sauerstoff, und zwar von ebensoviel als sie schon enthalten, die Caprilsäure in Buttersäure, die Capronsäure in Metacetonsäure und die Buttersäure in Essigsäure übergeführt werden können.

Dieser Ansicht, so einfach sie ist, fehlt es übrigens an

einer jeden thatsächlichen Begründung. Wenn wir die Beobachtungen zu Rathe ziehen, welche über den Oxydationsprocefs in niederen Temperaturen, dieser, mehrentheils ohne Veränderung flüchtigen, fetten Säuren vorliegen, so mufs eine andere Erklärung dieses Uebergangs der einen Säure in die andere, vorgezogen werden und ich glaube, dafs das Gesetz dieser Umwandlung durch die Untersuchungen von Dr. Kolbe über die Electrolyse organischer Verbindungen (siehe diese Ann. Bd. 69, S. 161) hinreichend dargethan und begründet ist. Kolbe fand, dafs, wenn zu den Elementen der Valeriansäure, wasserfrei gedacht, 1 Aeq. Sauerstoff tritt, sich davon 2 Aeq. Kohlensäure trennen und man einen Kohlenwasserstoff erhält, welchen Kolbe Valyl nennt:

$C_{10}\ H_9\ O_3$ wasserfreie Valeriansäure
O hierzu 1 Sauerstoff
$C_{10}\ H_9\ O_4$, es treten aus 2 CO_2
$C_2\quad O_4$ und es bleibt Valyl
$C_8\ H_9$.

Kolbe hat in seiner bewundernswürdigen Arbeit gezeigt, dafs das Valyl durch Aufnahme von Sauerstoff in Buttersäure übergeht und es sehr wahrscheinlich gemacht, dafs in dem nämlichen Oxydationsprocefs Valyloxyd, vielleicht das Hydrat dieses Oxyds entsteht (Verbindungen, welche dem Aether und Alkohol der Buttersäure entsprechen), und es scheint hiernach der Uebergang des Valyls in Buttersäure durch mehrere Zwischenglieder, zu denen vielleicht noch der Aldehyd der Buttersäure, isomer mit buttersaurem Valyloxyd, gerechnet werden mufs, vermittelt zu werden.

Als ein secundäres Zersetzungsproduct in diesem Oxydationsprocefs erhielt Kolbe einen gasförmigen Kohlenwasserstoff, welcher eine dem ölbildenden Gas gleiche procentische Zusammensetzung, aber ein doppelt so hohes specifisches Gewicht hat, dessen Bildung aus dem Valyl durch Austreten von 1 Aeq.

Wasserstoff in der Form von Gas oder einer Oxydation dieses Wasserstoffs in Wasser erklärt werden mufs.

Kolbe zeigte, dafs in ganz ähnlicher Weise der Uebergang der Essigsäure in das letzte Glied der Reihe, in Ameisensäure, durch Elektrolyse bewirkt wird. Es tritt zu den Elementen der wasserfreien Essigsäure 1 Aeq. Sauerstoff und sie spaltet sich in Kohlensäure, Methylgas und Methyloxyd, von dem wir wissen, dafs es durch weitere Sauerstoffaufnahme in Ameisensäure übergeht.

Durch das von Kolbe gewählte Verfahren, welches einen Oxydationsprocefs darstellt, der im Innern einer Flüssigkeit *bei gewöhnlicher Temperatur* eingeleitet wird, sind wir zu allen Zwischengliedern gelangt, welche durch die Aufnahme des Sauerstoffs in eine organische Säure und deren Ueberführung in die letzten Endproducte, in Kohlensäure und Wasser, gebildet werden.

Der allgemeine Ausdruck von Kolbe's Untersuchungen ist der folgende: Wenn den Elementen einer sauerstoffhaltigen organischen Säure Sauerstoff zugeführt wird, so spaltet sie sich in Kohlensäure, welche den Sauerstoff der Säure, und in einen Kohlenwasserstoff, welcher den Wasserstoff derselben enthält.

In Folge der Oxydation des Kohlenwasserstoffs entsteht ein Oxyd desselben, oder das Hydrat dieses Oxyds, welches durch Vertretung von einem Theil seines Wasserstoffs in einen Aldehyd, bei mehr Sauerstoff in eine Säure übergeführt wird, die durch weitere Zufuhr von Sauerstoff eine neue Spaltung in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff von einfacherer Zusammensetzung erfährt.

Dieses Gesetz der Oxydation organischer Körper, dessen Wahrheit mir ganz unabhängig von den theoretischen Darstellungen zu seyn scheint, die man sich über die Constitution der organischen Atome, oder der organischen Säuren bilden kann, ist allein vermögend, die, mit allem was wir kennen, im Widerspruch stehende, Thatsache zu erklären, dafs man in Oxydationsprocessen Producte erhält, welche weniger Sauerstoff (oft keinen

Sauerstoff) enthalten, als der Körper, welcher oxydirt worden; es erklärt den Ursprung der Kohlenwasserstoffe, der organischen Oxyde, der Aldehyde einer niederen Reihe, sowie die Bildung der Kohlensäure, welche in diesen Processen auftritt. In diesem Oxydationsprocefs verhalten sich diese organischen Säuren analog der Hippursäure, dem Leucin und Glycocoll, deren Uebergang in Benzamid, in Valeronitril und in Blausäure nach einem ähnlichen Gesetz *) vor sich geht, ja es ist unverkennbar, dafs es auch für die Spaltungen höherer organischer Atome, in niedere Verbindungen, Gültigkeit hat, ganz abgesehen von den Ursachen, welche die Spaltung bedingen. So zerfällt die Meconsäure in Kohlensäure und Comensäure, die Comensäure in Kohlensäure und Pyromeconsäure, die Essigsäure in Kohlensäure und Aceton. Der Unterschied zwischen dieser und der andern Spaltungsweise ist der, dafs aller Sauerstoff, der zur Bildung der austretenden Kohlensäure dient, von der Substanz selbst genommen und nicht von aufsen zugeführt wird. Das Auftreten der Kohlensäure in der Gährung des Zuckers, — der Milchsäure, — der Aepfelsäure (bei ihrem Uebergang in Bernsteinsäure und Essigsäure), sowie das des Wasserstoffgases in den Gährungsprocessen beruht auf demselben Gesetz, das Wasser-

*) Zieht man von den Elementen des Leucins (nach der von Gerhardt, Laurent und Cahours berichtigten Formel) die des Valeronitrils ab:

Leucin	$C_{12}\ N\ H_{13}\ O_4$
Valeronitril	$C_{10}\ N\ H_9$
so bleiben	$C_2\ H_4\ O_4$,

welche beim Hinzutreten von 4 Aeq. Sauerstoff in Wasser und Kohlensäure verwandelt werden. Zieht man von den Elementen des Glycocolls 1 Aeq. Blausäure ab:

Glycocoll	$C_4\ N\ H_5\ O_4$
Blausäure	$C_2\ N\ H$
so bleiben ebenfalls	$C_2\ H_4\ O_4$.

stoffgas rührt von der Substanz selbst oder vom Wasser her, welches eine Zersetzung erfährt, d. h. es wird frei, in Folge der Verwendung des damit verbundenen Sauerstoffs zur Bildung von Kohlensäure, ganz wie dieſs in der Elektrolyse geschieht. Ich halte die Entdeckung Kolbe's für eine um so wichtigere Erwerbung für die Wissenschaft, weil dieses Oxydationsgesetz offenbar das umgekehrte Gesetz der Bildung höherer organischer Säuren (sauerstoffärmerer) aus niederen (sauerstoffreicheren) ist. Die Entstehung des Wachses, des Cholsterins, der Oelsäure und Margarinsäure aus Amylon oder aus Zucker, oder aus Milchsäure, Buttersäure in dem Leibe der Thiere kann nicht anders als durch Austreten von Sauerstoff in der Form von Kohlensäure und von Wasserstoff in der Form von Wasser gedacht werden.

Aschenanalyse der Kohlknospen (Rosenkohl) und der Spargeln;

von *C. Schlienkamp.*

Ueber die Art der Gewinnung der Asche, sowie über den Gang der Analyse, schicke ich nur folgende kurze Bemerkungen voraus, da dieselben sonst nicht von den gewöhnlichen abweichen. Um ein vollkommenes Verbrennen bei nicht zu hoher Temperatur zu erreichen, extrahirte ich die noch nicht vollständig verbrannte Kohle mit Wasser und verbrannte den zuvor getrockneten Rückstand in der Muffel vollständig. Nach der Extraction verbrennt der Rückstand leichter und man entzieht zugleich die vorhandene Asche der ferneren Wirkung der Hitze. Der wässerige Auszug und der Rückstand wurden gemischt und zusammen analysirt.

Zur Bestimmung der Kohlensäure ist die Methode von Fresenius und Will angewendet worden, die mir empfehlungswerther scheint, als die Bestimmung der Kohlensäure nach dem Volumen, wenn nicht die Quantität der Asche oder der Kohlensäure gar zu gering ist.

Die Phosphorsäure habe ich durch essigsaures Bleioxyd gefällt, das phosphorsaure Bleioxyd durch Schwefelammonium zersetzt, die freie Phosphorsäure darauf als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

Die Trennung des Mangans vom Eisen habe ich ausgeführt nach einer Methode, welche im Laboratorium zu Giefsen gewöhnlich Anwendung findet, nämlich mit kohlensaurem Natron in der essigsauren Lösung. Damit die Trennung vollständig gelingt, ist es nöthig, dafs man nur genau bis zum Neutralisationspuncte das kohlensaure Natron zu der kochenden Flüssigkeit setzt. Die kleinsten Mengen beider Metalloxyde lassen sich auf diese Weise trennen.

Aschenbestandtheile der Kohlknospen.

Ergebnifs der Analyse		Nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand berechnet in 100 Thln.	
Kali	14,05	Kali	17,05
Kalk	21,32	Kalk	25,88
Magnesia	12,42	Magnesia	15,09
Eisenoxyd	2,35	Eisenoxyd	2,86
Chlorkalium	7,09	Phosphorsäure	23,91
Phosphorsäure	19,69	Chlorkalium	8,63
Kohlensäure	9,73	Kieselsäure	6,58
Kieselsäure	5,42		100,00.
Kohle	3,47		
Sand	2,83		
	98,38.		

Aschenbestandtheile der Spargeln.

	Ergebnifs der Analyse		Nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand berechnet in 100 Thln.
Kali	19,28	Kali	22,85
Natron	1,92	Natron	2,27
Magnesia . . .	5,35	Magnesia . . .	6,34
Kalk	13,32	Kalk	15,91
Eisenoxyd . . .	4,31	Eisenoxyd . .	5,11
Manganoxydul .	1,17	Manganoxydul .	1,38
Chlornatrium . .	6,73	Chlornatrium .	7,97
Kieselsäure . .	10,58	Kieselsäure . .	12,53
Phosphorsäure .	15,45	Phosphorsäure .	18,32
Schwefelsäure .	6,27	Schwefelsäure .	7,32
Kohlensäure . .	8,81		100,00.
Sand	3,45		
Kohle	2,16		
	98,79.		

1½ Kilogr. = 1500 Grm. frische Spargeln lieferten 100 Grm. = 6,40 pC. bei 100° getrockneten Rückstand, 100 Grm. trockne Spargeln gaben 6,40 Grm. Asche, mithin die frischen Spargeln 0,426 pC. Asche.

Ueber das Aequivalent des Kupfers und einige Salze desselben;

von *J. Persoz.*

(Ann. de Chim. et de Phys. XXV, p. 257—291.)

Alle Chemiker stimmen darin überein, die verschiedenen Oxydationsstufen des Kupfers durch folgende Formeln darzustellen :

Kupferoxydul	2	At.	Kupfer	und	1	At.	Sauerstoff
Kupferoxyd	1	„	„	„	1	„	„
Kupferüberoxyd	1	„	„	„	2	„	„

Trotz der Einfachheit dieser Verhältnisse läfst sich meiner Ansicht nach diese Annahme nicht rechtfertigen; denn obgleich eine ziemlich grofse Anzahl von Thatsachen dieselbe zu unterstützen scheint, so giebt es doch andere, und sehr wichtige, welche mit ihr in directem Widerspruche stehen. Wenn man z. B. die Dichte des Kupferoxyduls = 5,300 mit derjenigen des Kupferoxyds = 6,265 vergleicht, so kommt man zu dem Resultat, dafs das Kupferoxydul, welches das Doppelte des Metalls oder des dichteren Elementes enthält, nichtsdestoweniger das leichtere ist.

Wenn man ferner das Kupferoxyd als aus Cu + O gebildet ansieht, wie will man dann die von Pelouze constatirte Thatsache erklären, dafs KS in eine Kupferoxydlösung gebracht, dieselbe nicht in der Weise zersetzt, dafs sich KO und CuS bildet, sondern ein Oxysulfür, dessen Formel : Cu $\frac{O}{2}$ $\frac{S}{2}$ oder $Cu_2 O + S$ ist, wie sich diefs aus meinen Versuchen ergiebt *).

Ist es leichter zu erklären, warum das Kupferoxyd, obwohl es ebenso leicht als das Bleioxyd reducirt wird, sich doch nicht wie dieses, noch wie das Silberoxyd bei Gegenwart von organischen Substanzen verhält. In meiner „Introduction à l'Étude de la Chimie p. 870", habe ich nachgewiesen, dafs das Bleioxyd und Silberoxyd, deren Metalle mit Wasserstoff isomorph sind, in Berührung mit organischen Substanzen und unter bestimmten Bedingungen eine wahre Verbrennung bewirken, wobei jedes Volum des verbrannten Wasserstoffs in dem neuen Molekül

*) Pelouze hat für den bei seiner Methode der Kupferbestimmung erzeugten Niederschlag die Formel : 5 CuS + CuO angegeben. Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. XVII, 393. d. R.

durch ein gleiches Volum Blei oder Silber ersetzt wird. Ich habe nun vergeblich versucht, bei der Einwirkung von Kupferoxyd auf organische Substanzen ähnliche Substitutionen zu erhalten: immer trat ein Theil des Sauerstoffs mit dem Metall in die organische Verbindung ein; letzteres Oxyd besitzt daher nicht dieselbe Zusammensetzungsart, wie die beiden vorhergehenden. Leitet man ferner über Kupferoxyd bei 265° einen Strom von Ammoniakgas, so erhält man nach Berzelius zuerst Kupferoxydul, welches später in Stickstoffkupfer übergeht; aber in welcher Weise man auch immer den Versuch abändern mag, so gelingt es doch niemals, sämmtlichen Sauerstoff wegzunehmen.

Ich übergehe andere ähnliche Verhältnisse und wende mich sogleich zu den Erscheinungen der doppelten Zersetzung der Kupfersalze, sowie zu der Zusammensetzung derselben.

Man findet nämlich eine sehr grofse Anzahl von basischen Salzen, welche durch die Vereinigung von Kupferoxyd mit Säuren entstanden sind, die am wenigsten geeignet sind, derartige Salze zu bilden; diese Salze entstehen ferner unter Umständen, bei welchen a priori es natürlich scheint, die Bildung einfacher Salze zu begreifen. So sollte, wenn man das Kupferoxyd durch CuO darstellt, ein lösliches Kupfersalz (schwefelsaures oder salpetersaures) durch doppelte Zersetzung mittelst eines kohlensauren Alkali's kohlensaures Kupferoxyd bilden, nach der Gleichung:

$$CuO, SO_3 + KO, CO_2 = KO, SO_3 + CuO, CO_2,$$

während statt dessen sich die Verbindung: CuO, CuO, CO_2 + aq. niederschlägt.

Es giebt ferner nichts Auffallenderes, als die Zersetzung, welche schwefelsaures Kupferoxyd durch schwefelsaures Kali erleidet, wie diefs von Brunner, Graham und Böttger nachgewiesen wurde. Nach der gewöhnlichen Annahme sind schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Kali beide neutrale Salze und es liefse sich durchaus eine derartige, anomale Doppelzersetzung nicht voraussehen, obwohl sie unter Bildung

ziemlich zusammengesetzter Verbindungen stattfindet, wobei einerseits basische Salze, andererseits doppeltschwefelsaures Kali auftritt.

Dieselbe anomale Zersetzung tritt bei Anwendung von salpetersaurem Kupferoxyd ein, sowie, wenn man das schwefelsaure Kali durch schwefelsaures Natron, oder auch durch chromsaures Kali ersetzt.

Alle diese Sonderbarkeiten und Anomalien hängen meiner Meinung nach nur von der Ansicht ab, welche bis jetzt über die Oxydationsreihe des Kupfers sich geltend gemacht hat: man verändere dieselbe und betrachte die Bildung der Kupferverbindungen den Principien der binären, successiven Verbindungsweise gemäfs und das Anomale dieser Thatsachen wird verschwinden. In diesem Falle sehen wir, ähnlich wie in der Schwefelsäure, nur die Körper, die ihre Bildung verursachen, oder diejenigen, in welche sie zerfällt, d. h. schweflige Säure und Sauerstoff, so auch in dem Kupferoxyd, Kupferoxydul und Sauerstoff. Diese Unterscheidung ist, wie unbedeutend sie auch immer erscheinen mag, doch von thatsächlicher Wichtigkeit, insofern sie uns nöthigt, das Aequivalent des Kupfers zu verdoppeln und Cu = 800 oder 791 zu setzen, in der Weise, dafs das Kupferoxydul durch Cu O und das Kupferoxyd durch Cu O + O dargestellt werden mufs, oder im Falle man Cu = 400 oder 395,6 setzt, Kupferoxydul durch $Cu\frac{O}{2}$ und Kupferoxyd durch $Cu\frac{O}{2}+\frac{O}{2}$.

Man wird wahrscheinlich zweierlei gegen die Art einwerfen, wie ich die Erzeugung dieser Oxyde ansehe. Man wird z. B. sagen, dafs die erste der beiden Annahmen uns zwingt, auf die durch Berücksichtigung der spec. Wärme des Kupfers abgeleitete Zahl zu verzichten und dafs bei der zweiten Annahme man mit zwei Gesetzen in Widerspruch kommt, mit dem des Isomorphismus, insofern das schwefelsaure Kupferoxyd dem schwefelsauren Zinkoxyd oder Nickeloxyd nicht mehr vergleichbar

ist, mit welchen es isomorph ist, da sich unmöglich ein schwefelsaures Salz annehmen läfst, worin der Sauerstoff $= \frac{O}{2} : 3$ ist, da in sämmtlichen neutralen schwefelsauren Salzen der Sauerstoffgehalt des Oxyds zu dem der Säure sich wie 1 : 3 verhält.

Der von der specifischen Wärme abgeleitete Grund hat nur einen relativen Werth, da mehrere Körper, namentlich das Silber, eine spec. Wärme besitzen, welche zu einem ganz anderen Atomgewicht führen würde, als man durch directe Versuche mittelst der Waage findet.

Was den Isomorphismus betrifft, so habe ich schon früher *) nachgewiesen, dafs er thatsächlich und wirklich in der von Mitscherlich aufgestellten Bedeutung dieses Wortes nicht existirt: dafs nämlich zwei Körper bei gleichem Volum gewisse einander ähnliche physikalische Eigenschaften besitzen; denn es ist für mich nicht nachgewiesen, dafs Zinkoxyd und Kupferoxyd bei dieser Bedeutung isomorph sind. Ist es ferner nicht auffallend, schwefelsaures Eisenoxydul und Kupferoxyd in jedem Verhältnifs zusammen krystallisiren zu sehen, während das erste 7, das zweite nur 5 Aeq. Wasser enthält?

Spec. Gewicht des Kupfers. Man findet folgende Angaben: 8,85; 8,95; 0,878 (Brisson); 8,895 (Hachette); 8,51; 8,84; 8,9 (Herapath); 8,83; 8,946 (Berzelius); 8,959 (Scherer und Marchand); 8,762 (Muschenbrock); 8,588 (Haüy). Das Mittel der am meisten übereinstimmenden Versuche giebt 8,891; die theoretische Zahl ist 8,86.

Spec. Gewicht des Kupferoxyduls. Dasselbe wurde von verschiedenen Seiten bestimmt, aber mit so abweichenden Resultaten, dafs ich genöthigt war, selbst einige Versuche anzustellen, wonach die Dichtigkeit desselben zwischen 5,375 und

*) Introduction etc. p. 837.

ziemlich zusammengesetzter Verbindungen stattfindet, wobei einerseits basische Salze, andererseits doppeltschwefelsaures Kali auftritt.

Dieselbe anomale Zersetzung tritt bei Anwendung von salpetersaurem Kupferoxyd ein, sowie, wenn man das schwefelsaure Kali durch schwefelsaures Natron, oder auch durch chromsaures Kali ersetzt.

Alle diese Sonderbarkeiten und Anomalien hängen meiner Meinung nach nur von der Ansicht ab, welche bis jetzt über die Oxydationsreihe des Kupfers sich geltend gemacht hat: man verändere dieselbe und betrachte die Bildung der Kupferverbindungen den Principien der binären, successiven Verbindungsweise gemäfs und das Anomale dieser Thatsachen wird verschwinden. In diesem Falle sehen wir, ähnlich wie in der Schwefelsäure, nur die Körper, die ihre Bildung verursachen, oder diejenigen, in welche sie zerfällt, d. h. schweflige Säure und Sauerstoff, so auch in dem Kupferoxyd, Kupferoxydul und Sauerstoff. Diese Unterscheidung ist, wie unbedeutend sie auch immer erscheinen mag, doch von thatsächlicher Wichtigkeit, insofern sie uns nöthigt, das Aequivalent des Kupfers zu verdoppeln und Cu = 800 oder 791 zu setzen, in der Weise, dafs das Kupferoxydul durch Cu O und das Kupferoxyd durch Cu O + O dargestellt werden mufs, oder im Falle man Cu = 400 oder 395,6 setzt, Kupferoxydul durch $Cu\frac{O}{2}$ und Kupferoxyd durch $Cu\frac{O}{2}+\frac{O}{2}$.

Man wird wahrscheinlich zweierlei gegen die Art einwerfen, wie ich die Erzeugung dieser Oxyde ansehe. Man wird z. B. sagen, dafs die erste der beiden Annahmen uns zwingt, auf die durch Berücksichtigung der spec. Wärme des Kupfers abgeleitete Zahl zu verzichten und dafs bei der zweiten Annahme man mit zwei Gesetzen in Widerspruch kommt, mit dem des Isomorphismus, insofern das schwefelsaure Kupferoxyd dem schwefelsauren Zinkoxyd oder Nickeloxyd nicht mehr vergleichbar

ist, mit welchen es isomorph ist, da sich unmöglich ein schwefelsaures Salz annehmen läfst, worin der Sauerstoff $= \frac{O}{2} : 3$ ist, da in sämmtlichen neutralen schwefelsauren Salzen der Sauerstoffgehalt des Oxyds zu dem der Säure sich wie 1 : 3 verhält.

Der von der specifischen Wärme abgeleitete Grund hat nur einen relativen Werth, da mehrere Körper, namentlich das Silber, eine spec. Wärme besitzen, welche zu einem ganz anderen Atomgewicht führen würde, als man durch directe Versuche mittelst der Waage findet.

Was den Isomorphismus betrifft, so habe ich schon früher *) nachgewiesen, dafs er thatsächlich und wirklich in der von Mitscherlich aufgestellten Bedeutung dieses Wortes nicht existirt: dafs nämlich zwei Körper bei gleichem Volum gewisse einander ähnliche physikalische Eigenschaften besitzen; denn es ist für mich nicht nachgewiesen, dafs Zinkoxyd und Kupferoxyd bei dieser Bedeutung isomorph sind. Ist es ferner nicht auffallend, schwefelsaures Eisenoxydul und Kupferoxyd in jedem Verhältnifs zusammen krystallisiren zu sehen, während das erste 7, das zweite nur 5 Aeq. Wasser enthält?

Spec. Gewicht des Kupfers. Man findet folgende Angaben: 8,85; 8,95; 0,878 (Brisson); 8,895 (Hachette); 8,51; 8,84; 8,9 (Herapath); 8,83; 8,946 (Berzelius); 8,959 (Scherer und Marchand); 8,762 (Muschenbrock); 8,588 (Haüy). Das Mittel der am meisten übereinstimmenden Versuche giebt 8,891; die theoretische Zahl ist 8,86.

Spec. Gewicht des Kupferoxyduls. Dasselbe wurde von verschiedenen Seiten bestimmt, aber mit so abweichenden Resultaten, dafs ich genöthigt war, selbst einige Versuche anzustellen, wonach die Dichtigkeit desselben zwischen 5,375 und

*) Introduction etc. p. 837.

ziemlich zusammengesetzter Verbindungen stattfindet, wobei einerseits basische Salze, andererseits doppeltschwefelsaures Kali auftritt.

Dieselbe anomale Zersetzung tritt bei Anwendung von salpetersaurem Kupferoxyd ein, sowie, wenn man das schwefelsaure Kali durch schwefelsaures Natron, oder auch durch chromsaures Kali ersetzt.

Alle diese Sonderbarkeiten und Anomalien hängen meiner Meinung nach nur von der Ansicht ab, welche bis jetzt über die Oxydationsreihe des Kupfers sich geltend gemacht hat: man verändere dieselbe und betrachte die Bildung der Kupferverbindungen den Principien der binären, successiven Verbindungsweise gemäfs und das Anomale dieser Thatsachen wird verschwinden. In diesem Falle sehen wir, ähnlich wie in der Schwefelsäure, nur die Körper, die ihre Bildung verursachen, oder diejenigen, in welche sie zerfällt, d. h. schweflige Säure und Sauerstoff, so auch in dem Kupferoxyd, Kupferoxydul und Sauerstoff. Diese Unterscheidung ist, wie unbedeutend sie auch immer erscheinen mag, doch von thatsächlicher Wichtigkeit, insofern sie uns nöthigt, das Aequivalent des Kupfers zu verdoppeln und Cu = 800 oder 791 zu setzen, in der Weise, dafs das Kupferoxydul durch Cu O und das Kupferoxyd durch Cu O + O dargestellt werden mufs, oder im Falle man Cu = 400 oder 395,6 setzt, Kupferoxydul durch $Cu\frac{O}{2}$ und Kupferoxyd durch $Cu\frac{O}{2}+\frac{O}{2}$.

Man wird wahrscheinlich zweierlei gegen die Art einwerfen, wie ich die Erzeugung dieser Oxyde ansehe. Man wird z. B. sagen, dafs die erste der beiden Annahmen uns zwingt, auf die durch Berücksichtigung der spec. Wärme des Kupfers abgeleitete Zahl zu verzichten und dafs bei der zweiten Annahme man mit zwei Gesetzen in Widerspruch kommt, mit dem des Isomorphismus, insofern das schwefelsaure Kupferoxyd dem schwefelsauren Zinkoxyd oder Nickeloxyd nicht mehr vergleichbar

ist, mit welchen es isomorph ist, da sich unmöglich ein schwefelsaures Salz annehmen läfst, worin der Sauerstoff $= \frac{O}{2} : 3$ ist, da in sämmtlichen neutralen schwefelsauren Salzen der Sauerstoffgehalt des Oxyds zu dem der Säure sich wie 1 : 3 verhält.

Der von der specifischen Wärme abgeleitete Grund hat nur einen relativen Werth, da mehrere Körper, namentlich das Silber, eine spec. Wärme besitzen, welche zu einem ganz anderen Atomgewicht führen würde, als man durch directe Versuche mittelst der Waage findet.

Was den Isomorphismus betrifft, so habe ich schon früher *) nachgewiesen, dafs er thatsächlich und wirklich in der von Mitscherlich aufgestellten Bedeutung dieses Wortes nicht existirt: dafs nämlich zwei Körper bei gleichem Volum gewisse einander ähnliche physikalische Eigenschaften besitzen; denn es ist für mich nicht nachgewiesen, dafs Zinkoxyd und Kupferoxyd bei dieser Bedeutung isomorph sind. Ist es ferner nicht auffallend, schwefelsaures Eisenoxydul und Kupferoxyd in jedem Verhältnifs zusammen krystallisiren zu sehen, während das erste 7, das zweite nur 5 Aeq. Wasser enthält?

Spec. Gewicht des Kupfers. Man findet folgende Angaben: 8,85; 8,95; 0,878 (Brisson); 8,895 (Hachette); 8,51; 8,84; 8,9 (Herapath); 8,83; 8,946 (Berzelius); 8,959 (Scherer und Marchand); 8,762 (Muschenbrock); 8,588 (Haüy). Das Mittel der am meisten übereinstimmenden Versuche giebt 8,891; die theoretische Zahl ist 8,86.

Spec. Gewicht des Kupferoxyduls. Dasselbe wurde von verschiedenen Seiten bestimmt, aber mit so abweichenden Resultaten, dafs ich genöthigt war, selbst einige Versuche anzustellen, wonach die Dichtigkeit desselben zwischen 5,375 und

*) Introduction etc. p. 837.

ziemlich zusammengesetzter Verbindungen stattfindet, wobei einerseits basische Salze, andererseits doppeltschwefelsaures Kali auftritt.

Dieselbe anomale Zersetzung tritt bei Anwendung von salpetersaurem Kupferoxyd ein, sowie, wenn man das schwefelsaure Kali durch schwefelsaures Natron, oder auch durch chromsaures Kali ersetzt.

Alle diese Sonderbarkeiten und Anomalien hängen meiner Meinung nach nur von der Ansicht ab, welche bis jetzt über die Oxydationsreihe des Kupfers sich geltend gemacht hat: man verändere dieselbe und betrachte die Bildung der Kupferverbindungen den Principien der binären, successiven Verbindungsweise gemäfs und das Anomale dieser Thatsachen wird verschwinden. In diesem Falle sehen wir, ähnlich wie in der Schwefelsäure, nur die Körper, die ihre Bildung verursachen, oder diejenigen, in welche sie zerfällt, d. h. schweflige Säure und Sauerstoff, so auch in dem Kupferoxyd, Kupferoxydul und Sauerstoff. Diese Unterscheidung ist, wie unbedeutend sie auch immer erscheinen mag, doch von thatsächlicher Wichtigkeit, insofern sie uns nöthigt, das Aequivalent des Kupfers zu verdoppeln und Cu = 800 oder 791 zu setzen, in der Weise, dafs das Kupferoxydul durch Cu O und das Kupferoxyd durch Cu O + O dargestellt werden mufs, oder im Falle man Cu = 400 oder 395,6 setzt, Kupferoxydul durch $Cu\frac{O}{2}$ und Kupferoxyd durch $Cu\frac{O}{2}+\frac{O}{2}$.

Man wird wahrscheinlich zweierlei gegen die Art einwerfen, wie ich die Erzeugung dieser Oxyde ansehe. Man wird z. B. sagen, dafs die erste der beiden Annahmen uns zwingt, auf die durch Berücksichtigung der spec. Wärme des Kupfers abgeleitete Zahl zu verzichten und dafs bei der zweiten Annahme man mit zwei Gesetzen in Widerspruch kommt, mit dem des Isomorphismus, insofern das schwefelsaure Kupferoxyd dem schwefelsauren Zinkoxyd oder Nickeloxyd nicht mehr vergleichbar

ist, mit welchen es isomorph ist, da sich unmöglich ein schwefelsaures Salz annehmen läfst, worin der Sauerstoff $= \frac{O}{2} : 3$ ist, da in sämmtlichen neutralen schwefelsauren Salzen der Sauerstoffgehalt des Oxyds zu dem der Säure sich wie 1 : 3 verhält.

Der von der specifischen Wärme abgeleitete Grund hat nur einen relativen Werth, da mehrere Körper, namentlich das Silber, eine spec. Wärme besitzen, welche zu einem ganz anderen Atomgewicht führen würde, als man durch directe Versuche mittelst der Waage findet.

Was den Isomorphismus betrifft, so habe ich schon früher *) nachgewiesen, dafs er thatsächlich und wirklich in der von Mitscherlich aufgestellten Bedeutung dieses Wortes nicht existirt: dafs nämlich zwei Körper bei gleichem Volum gewisse einander ähnliche physikalische Eigenschaften besitzen; denn es ist für mich nicht nachgewiesen, dafs Zinkoxyd und Kupferoxyd bei dieser Bedeutung isomorph sind. Ist es ferner nicht auffallend, schwefelsaures Eisenoxydul und Kupferoxyd in jedem Verhältnifs zusammen krystallisiren zu sehen, während das erste 7, das zweite nur 5 Aeq. Wasser enthält?

Spec. Gewicht des Kupfers. Man findet folgende Angaben: 8,85; 8,95; 0,878 (Brisson); 8,895 (Hachette); 8,51; 8,84; 8,9 (Herapath); 8,83; 8,946 (Berzelius); 8,959 (Scherer und Marchand); 8,762 (Muschenbrock); 8,588 (Haüy). Das Mittel der am meisten übereinstimmenden Versuche giebt 8,891; die theoretische Zahl ist 8,86.

Spec. Gewicht des Kupferoxyduls. Dasselbe wurde von verschiedenen Seiten bestimmt, aber mit so abweichenden Resultaten, dafs ich genöthigt war, selbst einige Versuche anzustellen, wonach die Dichtigkeit desselben zwischen 5,375 und

*) Introduction etc. p. 837.

5,340 fällt. P. Boulay, welcher die Dichtigkeit des krystallisirten Kupferoxyduls bestimmte, gelangte zur Zahl 5,300.

Spec. Gewicht des Kupferoxyds. Dasselbe wechselt je nach den Umständen, unter welchen es entstanden ist; so ist dasselbe weit gröfser, wenn es durch Glühen des schwefelsauren Salzes bereitet wurde, als wenn man salpetersaures Salz oder Kupferoxydhydrat verwendet hat. Mehrere Versuche haben mir die Zahl 6,225 gegeben.

Spec. Gewicht des Sauerstoffs. Dasselbe wurde von mehreren Chemikern dadurch zu bestimmen gesucht, dafs sie das spec. Gewicht eines Metalls mit dem seines Oxyds verglichen. Es setzt diefs voraus, dafs die Verbindung eines Metalls mit Sauerstoff ohne Condensation vor sich geht, was, wie Boulay nachgewiesen hat, ganz irrthümlich ist. Ist es ferner nicht auffallend, dafs man auf diesem Wege für die Dichtigkeit des Sauerstoffs zu Werthen gelangt ist, welche zwischen 1,28 und 5,88 liegen. Ich habe einen anderen Weg eingeschlagen. Wenn wir mittelst der Dichtigkeit eines festen Körpers das Dampfvolum desselben Körpers, im Falle er flüchtig wäre, uns darstellen können, warum sollte die umgekehrte Aufgabe nicht gelöst werden können, in der Art, dafs man aus dem Gewicht und dem Volum eines Gases, wie Sauerstoff, die Dichtigkeit desselben Körpers im festen Zustande herleitete. Indem wir den in meiner „Introduction“ angegebenen Weg verfolgen, haben wir nur eine einfache mathematische Operation anzustellen :

$$\frac{1{,}4337 \text{ Gew. eines Liters Sauerstoff}}{0{,}8003 \text{ „ „ „ Wasserdampf}} = 1{,}79 \text{ hypothetische Dichte des festen Sauerstoffs.}$$

Da wir nun die Dichte des Sauerstoffs bestimmt haben, so bleibt es nur noch übrig, die Gesetze aufzustellen, nach welchen sich die Körper dem Volumen nach verbinden, und in dieser Hinsicht wiederhole ich nur, was ich schon vor langer Zeit veröffentlicht habe (Introduction p. 830).

Im Allgemeinen findet bei der Vereinigung der Körper zu gleichen Volumen keine Condensation statt; eine Ausnahme findet nur für solche Körper statt, welche in ihren physikalischen Eigenschaften keine Aehnlichkeit zeigen, wie Kohlenstoff und Stickstoff, welche bei ihrer Vereinigung Cyan bilden, bestehend aus:

$C_2 \quad N = 2$ Volume, während
$Cl + H = 4$ „
$J + H = 4$ „
$Cl + H = 4$ „

Wenn im Gegentheil die Verbindung im Verhältnifs von 2 : 1 oder 4 : 2 stattfindet, so beträgt die Condensation $\frac{1}{2}$:

$H\,S = 2$ Volume
$H\,Se = 2$ „
$H\,O = 2$ „

Ist dieses festgestellt, so mufs, im Falle das Kupferoxydul durch Vereinigung von 1 Aeq. Kupfer und 1 Aeq. Sauerstoff entstanden ist, die Verbindung ohne Condensation erfolgt seyn. Es ist nun die Dichtigkeit des Kupfers = 8,891
und die des Sauerstoffs = 1,791

$\frac{10,682}{2} = 5,341$ Dichtigkeit des Kupferoxyduls.

Der Versuch giebt dafür 5,300; 5,342; 5,375.

Nach meiner Ansicht mufs das Kupferoxyd entweder durch Vereinigung von 2 Atomen Kupferoxydul und 1 At. Sauerstoff, oder von 1 At. Kupferoxydul und $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff entstanden seyn; das erwähnte Gesetz giebt uns an, dafs das Volum in diesem Falle $\frac{1}{2}$ von dem der Bestandtheile beträgt.

2mal die Dichtigkeit des Kupferoxyduls 10,682
1 „ „ „ „ Sauerstoffs 1,791

$\frac{12,473}{2} = 6,236$ Dichtigkeit des Kupferoxyds.

Der Versuch giebt 6,225; 6,130; 6,4.

Man wird zugeben, dafs, insofern diese Resultate nicht blofs zufällig sind, sie sehr zu Gunsten meiner Ansicht sprechen: zu demselben Schlusse gelangt man bei der Betrachtung der neutralen Kupferoxydsalze. Wenn man z. B. von einer wasserfreien Säure ausgeht, wie die Kohlensäure, so findet man, dafs 1 Aeq. Kohlensäure CO_2 sich mit 1 Aeq. Kupferoxyd $(Cu_2\,O)+O$ vereinigen mufs, wenn ein neutrales Salz entstehen soll. Dies ist nun genau dasjenige, was man beim Zusammenbringen eines kohlensauren Alkali's und eines Kupferoxydsalzes durch doppelte Zersetzung erhält: 1 Aeq. Schwefelsäure SO_3 mufs sich mit 1 Aeq. Kupferoxyd $(Cu_2\,O) + O$ vereinigen, wenn ein neutrales Salz entstehen soll; aber nach den bis jetzt angenommenen Ansichten wäre diefs gerade das 2basische Salz.

Man mufs das gewöhnliche schwefelsaure Kupferoxyd $CuO.SO_3$ entweder als doppeltschwefelsaures Kupferoxyd $(Cu_2\,O) + O + SO_3 + SO_3 + Aq.$ betrachten oder als ein Doppelsalz

$$\left|\begin{matrix} SO_3 & (Cu_2\,O) & + & O \\ SO_3 & (H) & + & O \end{matrix}\right| + Aq.$$

In beiden Fällen kann man sich von der anomalen Zersetzung Rechenschaft geben, welche beim Kochen der Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Kali stattfindet. In der That, wenn man für einen Augenblick die Benennungen Säure, Basis und Salz vernachlässigt, so wird man sehen, dafs $(\overset{+}{SO_3}, KO)$ nicht mit $(\overline{SO_3}) + (SO_3\,\overset{+}{Cu_2}\,O+O)$ in Berührung gebracht werden kann, ohne sich des SO_3 zu bemächtigen und doppeltschwefelsaures Kali $(\overset{+}{SO_3}\,KO) + \overline{SO_3}$ zu bilden, wobei sich $SO_3\,(Cu_2\,O) + O$ frei macht oder in Verbindung niederschlägt.

Läfst man schwefelsaures Kali auf schwefelsaures Kupferoxyd einwirken, so bildet sich:

1) Doppeltschwefelsaures Kali.

2) Ein grüner krystallinischer Niederschlag, welcher Schwefelsäure, Kupferoxyd, Kali und Wasser enthält, welchen wir

Tripelsalz nennen wollen, der Zersetzung wegen, welche dasselbe durch Wasser erleidet, wobei nämlich entsteht :

a) schwefelsaures Kupferoxyd,

b) drittel schwefelsaures Kupferoxyd,

c) schwefelsaures Kupferoxyd-Kali.

Dieses von Vogel entdeckte, von Brunner analysirte Tripelsalz besafs bei zwei verschiedenen Darstellungen folgende Zusammensetzung :

	I.	II.
Kupferoxyd	39,16	39,40
Kali	11,93	11,73
Schwefelsäure	39,70	39,87
Wasser	9,21	8,95,

welche Zahlen sich durch die Formel: $4\,SO_3$, $4\,CuO$, $KO + 4\,HO$ darstellen lassen. Diese Formel weicht von derjenigen, welche Gerhardt aufstellte : $4\,SO_3$, $4\,CuO$, KO, $3\,HO$, nur um 1 Aeq. Wasser ab.

3) Endlich entsteht immer eine gewisse Menge schwefelsaures Kupferoxyd-Kali, dessen Eigenschaften von den Verhältnissen, unter welchen es sich erzeugte, in hohem Grade abhängig sind. Vogel, Brunner und Graham, welche dieses Salz zuerst darstellten, geben ihm übereinstimmend die Formel: $SO_3\,CuO$, $SO_3\,KO$, $+ 6\,HO$. Um es von dem vorhergehenden zu unterscheiden, nenne ich es Doppelsalz.

Betrachten wir nun die Einwirkung des schwefelsauren Kali's auf die Kupfersalze genauer.

Kocht man eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali, welcher man eine gewisse Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd zugesetzt hat, so wird sie nach einigen Augenblicken äufserst sauer, indem zugleich ein sehr dichter Niederschlag entsteht, der sich auf dem Boden des Gefäfses absetzt und die Stöfse verursacht, welche die Anwendung einer Porcellanschale nöthig machen.

In einem ersten Versuch wurden 210 Grm. schwefelsaures Kali in 1,5 Liter Wasser gelöst; 150 Grm. schwefelsaures Kupferoxyd in 1,2 Liter Wasser. Die filtrirten Lösungen wurden vermischt und die Flüssigkeit während einer Stunde im Kochen erhalten, hierauf sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, bis dasselbe keine Reaction mit Ferrocyankalium zeigte und hierauf zwischen Fliefspapier gepreſst und bei 100° getrocknet. Das hierdurch erhaltene Tripelsalz wog 9,95 Grm. Bei einem zweiten Versuche wurde dieselbe Menge von Salzen, aber weniger Wasser angewandt und 27,25 Grm. Tripelsalz erhalten.

Bei einem dritten Versuch endlich wurden 210 Grm. schwefelsaures Kali in 1,2 Liter kochendem Wasser gelöst und in die kochende Lösung kleine Mengen von krystallisirtem schwefelsaurem Kupferoxyd in der Art gebracht, dafs die Temperatur nicht erniedrigt wurde; im Ganzen wurden hierzu 155 Grm. Kupfervitriol verbraucht und nach 15 Minuten ein reichlicher Absatz von Tripelsalz erhalten, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen 56,7 Grm. wog. Durch das umgekehrte Verfahren erhält man nicht eine gleiche Menge von Salz.

Aus vorstehenden Versuchen ergiebt sich, dafs die Menge von Tripelsalz, je nach der Quantität Wasser, sowie nach der Verfahrungsweise wechselt; steigert man die Menge von schwefelsaurem Kali, so wird eine gröfsere Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd zersetzt, ohne dafs man jedoch im Stande wäre, sämmtliches Kupferoxyd in Tripelsalz zu verwandeln.

Untersuchung der Mutterlauge. Bei vorsichtigem Verdampfen derselben entstehen darin Krystalle des Doppelsalzes: SO_3, $CuO + SO_3$, $KO + 6\,HO$, welches nach 2- bis 3mal wiederholter Concentration sich vollständig abscheidet: es ist selbst eine auffallende Erscheinung, ein so leicht lösliches Salz sich so vollständig durch blofse Krystallisation abscheiden zu

sehen. Die letzten Mutterlaugen enthalten nur doppeltschwefelsaures Kali.

Das Doppelsalz zeigt, wie Graham nachgewiesen, sehr verschiedene Eigenschaften: bald läfst sich seine wässerige Lösung ohne Zersetzung kochen, bald trübt sich dieselbe bei 60° unter Abscheidung einer gewissen Menge des unlöslichen Tripelsalzes. Es ist mir gelungen, das Doppelsalz nach Willkühr in seinen beiden Varietäten darzustellen, indem ich es mit den Alaunen verglich. Man weifs, dafs eine Lösung von octaëdrischem Alaun, wenn man sie mit Kali sättigt oder einen Augenblick mit Thonerde oder drittelschwefelsaurer Thonerde zusammenbringt, beim Erwärmen auf 60° sich trübt, wobei wieder octaëdrischer Alaun sich bildet, der bei jeder Temperatur löslich ist und drittelschwefelsaure Thonerde sich abscheidet. Man weifs ferner, dafs, wenn man diese Lösung, statt sie zu erhitzen, freiwillig bei gelinder Wärme verdunsten läfst, kubischer Alaun (römischer Alaun) erhalten wird, welcher sehr leicht in octaëdrischen Alaun übergeht, im Falle man ihn in schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser löst. Man kann ihn hierauf verdampfen und nach Willkühr wieder auflösen, ohne dafs er sich verändert. Wenn man endlich eine gewisse Menge reinen kubischen Alaun in Wasser löst, zum Kochen erhitzt und sogleich filtrirt, so bleibt auf dem Filter ein Niederschlag von basisch schwefelsaurer Thonerde, und das vereinigte Waschwasser und Mutterlauge geben beim Verdampfen nur octaëdrischen Alaun; es ergiebt sich hieraus, dafs diese beiden Alaune keineswegs identisch sind und dafs der kubische Alaun reicher an Thonerde ist. Wendet man diese Ergebnisse auf die Bildung des schwefelsauren Kupferoxyd-Kali's an, so gelangt man ohne Schwierigkeiten zur Gewinnung eines Doppelsalzes, welches sich beim Kochen trübt, oder unverändert bleibt.

Wenn man z. B. 2 Aeq. schwefelsaures Kupferoxyd, 2 Aeq. schwefelsaures Kali und 1 Aeq. Schwefelsäure vermengt, so

erhält man beim Verdampfen stets und zu jeder Periode der Concentration schwefelsaures Kupferoxyd-Kali, welches in Wasser gelöst und mehrmals umkrystallisirt werden kann, ohne sich zu verändern. Bringt man eine kochend gesättigte Lösung dieses Salzes bei einer Temperatur von 50—55° entweder mit schwefelsaurem Kali oder mit ½ schwefelsaurem Kupferoxyd zusammen, so scheidet sich beim Erkalten ein Salz aus, dessen Krystallform der des angewandten schwefelsauren Kupferoxyd-Kali's ähnlich ist, insofern ich wenigstens keine Unterschiede wahrnehmen konnte; dieses Salz löst sich in kochendem Wasser nicht mehr auf.

Die Zusammensetzung dieses Doppelsalzes wurde gefunden:

	Vogel	Graham
KO	21,34	21,42
CuO	18,08	18,00
2 SO_3	36,16	36,08
6 HO	24,42	24,50.

Die genaue Untersuchung einer ziemlich grofsen Anzahl von Proben gab Resultate, welche entweder mit den eben angeführten übereinkamen, oder sich nur so wenig davon entfernten, dafs eine Aenderung der Formel unzulässig war. Nur die Analyse zweier durch Wasser nicht zersetzbaren Präparate gab merkliche Verschiedenheit; sie gaben beim Erhitzen :

I. 26,55 pC., II. 26,53 pC. Wasser.

Das aufgefangene Wasser war sauer und enthielt Schwefelsäure. Die Analyse des geglühten Salzes gab :

	I.	II.
CuO	16,85	16,75
SO_3	35,78	35,70
KO	19,65	19,54.

Der geringe Unterschied in der Zusammensetzung dieses Salzes und dem vorhererwähnten erklärt nicht genügend die Unzersetzbarkeit dieses Salzes durch Wasser, welche demnach von einer eigenthümlichen Ordnungsweise der Moleküle abhängen

mufs; denn sobald man gleiche Aequivalente von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd zusammenbringt, entsteht immer Zersetzung : man mufs daher fragen, wefshalb KO, SO_3 + CuO, SO_3, einmal zu einem Doppelsalz vereinigt, nicht mehr gegenseitig auf einander wirken?

Gerhardt erklärt die Zersetzung des Tripelsalzes durch Wasser auf folgende Weise :

$2SO_3\,CuO, 2\,HO$ } = } $2\,SO_3$, KO, HO doppeltschwefels. Kali
$2SO_3\,CuO, KO, HO$ } = } $2SO_3\,CuO, 2CuO$ halbschwefels. Kupferoxyd.

Meine Resultate weichen hiervon ab. Nach mehrstündigem Kochen von 15 Grm. Tripelsalz in 1 Liter Wasser wurde das Unlösliche auf einem gewogenen Filter gesammelt und mit kochendem Wasser ausgewaschen; die Mutterlauge und Waschwasser liefert bei aufeinander folgenden Krystallisationen schwefelsaures Kupferoxyd-Kali und schwefelsaures Kupferoxyd. Dasselbe Resultat ergab ein anderer Versuch.

Folgendes sind die Gewichte der hierbei erhaltenen Producte:

	I.	II.
Basisch schwefels. Kupferoxyd	2,95	2,95
Schwefels. Kupferoxyd-Kali	7,7	5,90
Schwefels. Kupferoxyd	4,25	7,20
„ „	3,4	2,7.

Die Zunahme um 3,30 Grm. in dem einen und 3,75 in dem andern Falle rührt von der Aufnahme einer gewissen Menge von Wasser her. Das hierbei erhaltene basische Kupfersalz wurde von Brunner für ein Gemenge von $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{4}$ schwefelsaures Kupferoxyd gehalten. Bei der Analyse desselben fand ich in dem bei 150° getrockneten Salz 68,25 u. 67,9 pC. Kupferoxyd, übereinstimmend mit Brunner's Angabe, der die Formel: 4 SO_3, 15 CuO + 12 aq. aufstellte. Ich habe es für nöthig gehalten, in derselben Probe die Mengen von Kupferoxyd und von Schwefelsäure zu bestimmen, und defshalb das Salz mit Salpeter geschmolzen, das beim Auflösen in Wasser zurück-

bleibende Kupferoxyd gewogen (wobei das Filter in der Muffel verbrannt werden mufs, weil die Weingeistflamme leicht eine Reduction des Oxyds veranlafst), und aus der wässerigen Lösung durch salpetersauren Baryt die Schwefelsäure gefällt.

0,2 Grm. bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,1365 Kupferoxyd und 0,1330 schwefelsauren Baryt. Die Formel des Salzes ist hiernach : SO_3, 3 CuO + 2 HO.

	berechnet	gefunden		
3 CuO	67,19	68,00	67,9	68,25
SO_3	22,64	22,86	„	„
2 HO	10,16	9,14	„	„

Die Zersetzung des Tripelsalzes durch Wasser läfst sich daher in folgender Weise darstellen: 2 (4 SO_3, 4 CuO, KO, 4 HO) geben :

1 Aeq. drittel schwefels. Kupferoxyd SO_3, 3 CuO, 2 HO
2 „ schwefels. Kupferoxyd-Kali 2 (SO_3 CuO, SO_3 KO, 6 HO)
3 „ schwefels. Kupferoxyd 3 (SO_3 CuO, 5 HO).

100 Thle. Tripelsalz müssen hiernach liefern :

	Theorie	Versuch
1 SO_3, 3 CuO, 2 HO	20,8	19,3
2 (SO_3 CuO, SO_3 KO, 6 HO)	54,5	51,3 *)
3 (SO_3 CuO, 5 HO)	46,70	51,0

Die Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxyds durch schwefelsaures Kali ist hiernach folgende :

SO_3, KO wirkt auf SO_3 (SO_3, Cu_2 O + O) und entzieht SO_3, indem SO_3, SO_3 KO entsteht, welches in Lösung bleibt unter dessen Einflufs Theile der beiden schwefelsauren Salze wie erwähnt, sich zu dem Doppelsalz vereinigen.

Das entstandene SO_3, Cu_2 O + O vereinigt sich sogleich mit den Elementen von 2 SO_3 CuO und SO_3 KO und bildet

*) Der Unterschied rührt daher, weil es unmöglich ist, beide Salze vollständig durch Krystallisation zu trennen.

Tripelsalz 4 SO_3, 4 CuO, KO + aq. Die Verbindung SO_3, Cu_2 O + O existirt, sie zerfällt aber leicht durch Wasser in SO_3, $Cu\frac{O}{2} + \frac{O}{2}$ und in $Cu\frac{O}{2} + \frac{O}{2}$ + Aq., welches, indem es sich mit einem neuen Aeq. von halbschwefelsaurem Kupferoxyd vereinigt, giebt:

$$SO_3 . (Cu_2 O + O) + Cu\frac{O}{2} + \frac{O}{2} + 2\,HO = SO_3, 3\,CuO + 2\,HO.$$

Die Reaction des schwefelsauren Kali's und Natrons auf schwefelsaures Kupferoxyd wird gewifs einst im Grofsen zur Gewinnung des Kupfers aus Schwefelkupfer enthaltenden Mineralien angewendet werden. Auch liefse sich dieselbe zur Darstellung des Kupfers aus gewissen Kobalterzen benutzen und es steht nichts im Wege, die Fabrikation von rauchender Schwefelsäure damit zu vereinigen.

Chromsaures Kali giebt, mit Kupfersalzen zusammengebracht, in der Wärme gleichfalls eine anomale Zersetzung, wobei ein basisch chromsaures Salz sich niederschlägt, welchem Malaguti und Sarzeau die Formel: Cr . O_3, 4 CuO + 5 HO beilegen, womit auch Gerhardt übereinstimmt; letzterer nimmt aufserdem an, dafs 2 Aeq. Wasser bei 200° weggehen. Die Mutterlauge enthält schwefelsaures, chromsaures und doppeltchromsaures Kali, so lange das angewandte Kupfersalz nicht vorherrscht; im letzteren Falle enthält sie aufserdem schwefelsaures Kupferoxyd-Kali; aufserdem findet man zuweilen ein diesem correspondirendes Doppelsalz: Cr O_3 KO + SO_3 CuO. Dieses Salz schlägt sich in Prismen nieder, welche durch die Farbe selbst für geübte Augen sich nicht von schwefelsaurem Nickeloxyd unterscheiden lassen.

Bei der Analyse des basisch chromsauren Kupferoxyds erhielt ich folgende Resultate:

a) 2 Grm., bei 170° getrocknet, hinterliefsen beim Glühen 1,664 Grm.

b) 2 Grm., bei 170° getrocknet, hinterliefsen beim Glühen 1,65 Grm.

Der Rückstand wurde nur theilweise von kochender Salzsäure angegriffen; die Probe a hinterliefs 0,610; die Probe b 0,608 Grm. eines bläulich schwarzen Rückstandes. Aus der salzsauren Lösung wurde das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Kupferoxyd gewogen :

Das Salz a gab 1,073, b 1,068 Grm. Kupferoxyd.

Der bläulich schwarze Rückstand gab beim Schmelzen mit Salpeter chromsaures Kali und Kupferoxyd; die Menge des letzteren betrug im Versuch a 0,204, im b 0,203 Grm. Aus der wässerigen Lösung wurde die Chromsäure durch Bleioxyd gefällt, letzteres mit Salzsäure und Alkohol behandelt, das Blei endlich durch Schwefelwasserstoff gefällt und aus dem Filtrat das Chromoxyd durch Ammoniak niedergeschlagen.

Bei dem Glühen des basischen Salzes hatte demnach eine Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd stattgefunden und das Oxyd hatte sich unmittelbar mit Kupferoxyd zu $Cr_2 O_3 + CuO$ vereinigt. Ich habe durch einen besonderen Versuch die Entwickelung von Sauerstoff beim Glühen dieses basischen Salzes nachgewiesen, wobei 1,122 einen Rückstand von 0,925 Grm. und 0,0497 Liter Sauerstoff bei 0° und 0,76 Meter Barometer, sowie 0,108 Grm. Wasser lieferten.

Diese Versuche zeigen, dafs das Chromoxyd-Kupferoxyd durch die Formel: $Cr_2 O_3$, CuO dargestellt werden mufs, während das übrige Kupferoxyd nur mechanisch beigemengt ist.

Die Zusammensetzung des basisch chromsauren Kupferoxyds ist hiernach folgende : $Cr O_3$, $3 CuO + 2 HO$; wonach es dem schwefelsauren Salz correspondirt :

	Theorie	Versuch	
Chromoxyd uud Kupferoxyd	83,98	83,20	82,25
Kupferoxyd	63,58	63,8	63,5
Chromoxyd	20,40	20,37	20,25
Wasser	9,56	9,6	„
Sauerstoff	6,46	7,9	„

Ein basisches Salz, welches eine mehr dem Kermes gleichende Farbe besafs, gab doch beim Glühen 83,50 pC. Rückstand, so dafs seine Zusammensetzung von der des vorhergehenden nicht abweicht.

Was die Bildungsweise dieses Salzes betrifft, so stimmt dieselbe mit der des analogen schwefelsauren Salzes überein.

Notiz über ein Oxydationsproduct des Brucins;

von Dr. med. *M. Baumert.*

Es ist bekannt, dafs Gerhardt vor einigen Jahren die interessante Beobachtung machte, dafs man durch Behandlung von Brucin mit starker Salpetersäure in der Kälte einen sehr flüchtigen Körper erhält, der einen angenehmen Obstgeruch besitzt, sich entzünden läfst und mit grünlich gesäumter Flamme unter Bildung von salpetriger Säure verbrennt, weshalb ihn Gerhardt für Salpeteräther hielt. Das Brucin liefert hierbei zugleich einen rothen, nicht flüchtigen Körper; nach der Angabe Gerhardt's sind diefs die beiden einzigen bei dieser Reaction auftretenden Producte. Liebig erhielt durch Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin in der Wärme durch Condensation ein flüchtiges Liquidum, dessen Eigenschaften von denen des Salpeteräthers abweichen, insofern es in Wasser untersank und erst bei 70—75° siedete. Auch Laurent hat die Zersetzung des Brucins durch Salpetersäure untersucht und aus

15—20 Grm. Brucin, nach dem Ueberleiten des Dampfes über Kalk durch Condensation in einer Kältemischung, etwa 1 Grm. einer Flüssigkeit erhalten, welche er gleichfalls für Salpeteräther hielt. Zum Beweise der Identität des aus Brucin erhaltenen Products mit dem aus Alkohol darzustellenden salpetrigsauren Aethyloxyd führt er an, dafs die Flüssigkeit leichter als Wasser sey, nach Reinetteäpfeln rieche, bei 10°, ohne dafs sie dabei siede, überdestillirt werden könne und dafs die Analyse derselben 29 pC. Kohlenstoff und 6,1 pC. Wasserstoff ergeben habe. (Das salpetrigs. Aethyloxyd enthält 32,0 pC. Kohlenstoff und 6,6 pC. Wasserstoff). Der Stickstoffgehalt dieser Flüssigkeit wurde nicht quantitativ bestimmt; Laurent giebt an, dafs beim Verbrennen Gasblasen unabsorbirt durch die Kalilauge steigen, welche er für Stickstoff aus der Substanz hielt. Der rothe, oder orangenrothe Körper (Cacothelin), welcher bei dieser Reaction gleichzeitig aus Brucin entsteht, wurde von Laurent analysirt und für denselben die Formel : $C_{42}\ H_{22}\ N_4\ O_{20}$ aufgestellt. (Zahlenresultate sind nicht angegeben.) Die Zersetzung des Brucins drückt Laurent hiernach durch die Gleichung: $C_{46}\ H_{26}\ N_2\ O_8 + 3\ (NO_5,\ HO) = C_{42}\ H_{22}\ N_4\ O_{20} + C_4\ H_5\ O,\ NO_3 + 2\ HO$ aus.

Rosengarten hat dieselbe Reaction untersucht; er giebt an, dafs sich bei der Behandlung von Brucin mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. in der Kälte eine starke Gasentwickelung zeige, wobei sich die Masse erwärme; das Gas ist nur wenig roth gefärbt; es brennt mit grüner Flamme und färbt Eisenlösung augenblicklich schwarz. Es gelang Rosengarten nicht, dasselbe zu condensiren; er analysirte es daher in der Weise, dafs er es zuerst über Kalkhydrat, hierauf durch Chlorcalcium und endlich über glühendes Kupferoxyd leitete, wodurch er das relative Verhältnifs von Kohlenstoff und Wasserstoff in dem flüchtigen Product bestimmen konnte. In zwei Versuchen fand er Kohlenstoff : Wasserstoff in Aequivalenten = 100 : 151 und

100 : 159, im Mittel = 100 : 155. Im salpetrigsauren Aethyloxyd dieses Verhältnifs = 100 : 125.

Bei der Analyse des Cacothelins erhielt Rosengarten zwar für Kohlenstoff und Wasserstoff Zahlen, welche mit der Formel Laurent's ziemlich übereinstimmen, dagegen war der Stickstoffgehalt zu abweichend (über 1 pC.), um die Formel Laurent's für diesen Körper annehmen zu können. Rosengarten schlofs aus seinen Versuchen, dafs die Zersetzung des Brucins durch Salpetersäure nicht durch die von Laurent vorgeschlagene Gleichung dargestellt werden könne, insofern weder die flüchtigen Producte, noch der Rückstand, also die zwei Glieder der Gleichung, sich durch die ihnen beigelegten Formeln ausdrücken liefsen. Ob das flüchtige Product ein Gemenge verschiedener Körper sey, unter welchen sich Salpeteräther befinde, konnte Rosengarten aus seinen Versuchen nicht bestimmen.

Hr. Professor Liebig versuchte die durch Gegenwart der Salpetersäure bei der Oxydation des Brucins eintretenden Uebelstände durch die Wahl eines anderen Oxydationsmittels zu umgehen und es gelang ihm, durch Behandlung des Brucins mit Braunstein eine Oxydation des Brucins unter Bildung eines ähnlichen flüchtigen Productes zu bewerkstelligen. Eine kurze Notiz in diesen Annalen (Bd. LXVI, S. 114) hat schon dieser Reaction erwähnt; die genauere Untersuchung derselben wurde mir übertragen, leider aber durch die unmittelbar nach der Pariser Februarrevolution eintretenden Zeitverhältnisse unterbrochen, so dafs ich mich nur auf den Wunsch des Herrn Prof. Liebig entschliefsen konnte, meine so unvollständigen Resultate zu veröffentlichen, in der Hoffnung, damit Jemandem, der diese Frage wieder aufnehmen möchte, vielleicht einige Erleichterung zu gewähren.

Das gewöhnlich aus Alkohol krystallisirte Brucin wurde ½ Stunde mit Wasser gekocht, um den anhängenden Alkohol zu

verjagen, darauf in die mit Braunstein versehene Retorte gegossen, verdünnte Schwefelsäure zugefügt und destillirt. Das beste Verhältnifs zwischen Schwefelsäure, Brucin und Wasser ist hierbei folgendes: 1 Thl. krystallisirtes Brucin, 10 Thle. Wasser und 4½ Thle. Schwefelsäurehydrat. Im Anfang mufs man sehr vorsichtig die Hitze steigern, weil die Masse sonst leicht übersteigt. Das in den Kühlapparat mündende Rohr mufs ziemlich steil in die Höhe steigen, um möglichst wenig Wasser im Destillat zu erhalten. Kühlrohr und Vorlagen müssen stark abgekühlt werden. Man sieht sogleich, und besonders im Anfange der Destillation, die Oeltropfen übergehen und destillirt so lange, als noch das Destillat beim Erwärmen einen entzündlichen Dampf entwickelt. Auch kann man das Destillat mit salpetersaurem Silberoxyd und einem Tropfen Ammoniak auf den fraglichen Körper prüfen, indessen fällt die Aldehydreaction bei gröfserer Verdünnung (wie es mir vorgekommen ist) am schönsten aus. Das Destillat ist durch Ameisensäure sauer. Man rectificirt es über sehr wenig Kreide. Gewöhnlich ist das Rectificat jetzt schon so weit von Wasser befreit, dafs es z. B. am Glasstabe brennt. Von Wasser es vollkommen zu befreien, ist mir nach den vorgenommenen Analysen nicht gelungen. Ich habe es über wasserfreiem Kupfervitriol, salpetersaurem Kalk, Aetzkalk u. s. w. zu entwässern gesucht, jedoch ohne sicheres Resultat. Starke Basen, wie Aetzkalk, scheinen es beim Kochen zu verändern; Chlorcalcium scheidet die fragliche Substanz aus ihrer wässerigen Lösung nicht ab. Am besten ist es, das über Kreide rectificirte Destillat mit kohlens. Kali zu sättigen und stark damit zu schütteln. Man erhält dann zwei deutliche Schichten; oben den wasserklaren fraglichen Körper und unten die gesättigte wässerige Potaschelösung. Man darf es nicht mit dem kohlens. Kali erwärmen; es färbt sich sonst gelb. Die obere Schicht wird mit der Pipette abgenommen und da sie noch kohlens. Kali aufgelöst enthält, mit Alaun (gebranntem) versetzt, bis

keine Gasentwickelung (auch nach mehreren Tagen und beim Schütteln) mehr erfolgt. Man rectificirt die neutrale Flüssigkeit jetzt über Chlorcalcium, welches jedoch nicht alkalisch reagiren darf. So dargestellt ist es eine wasserklare Flüssigkeit von aromatischem Geruch, die ohne Rückstand mit blauer Flamme verbrennt. Von dieser Flüssigkeit habe ich vier Elementaranalysen gemacht mit wechselndem Resultate. Das Destillat war zweimal über Chlorcalcium rectificirt.

0,360 Grm. Substanz gaben 0,448 CO_2 und 0,398 HO
0,1905 „ „ „ 0,2355 CO_2 „ 0,2135 HO.

	gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	33,94	33,75
Wasserstoff	12,28	12,45
Sauerstoff	53,78	53,80.

Zwei andere Analysen, wo die Flüssigkeit einmal über Chlorcalcium rectificirt war, gaben :

0,4925 Grm. Substanz gaben 0,547 HO und 0,5635 CO_2
0,2825 „ „ „ 0,322 CO_2 „ 0,317 HO_2.

	gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	31,08	31,21
Wasserstoff	12,47	12,34
Sauerstoff	56,45	56,45.

Diese Resultate führen bei der Berechnung zu keiner einfachen Formel; es erscheint wahrscheinlich, dafs, sowie das zuletzt angeführte Product, auch das erste noch nicht frei von Wasser war. Berücksichtigt man die Eigenschaften des flüchtigen Körpers, so wird man zu der Ansicht geleitet, dafs derselbe zu der Klasse der Alkohole gehört und die Analysen lassen sich dahin deuten, dafs dieselben mit Holzgeist *) angestellt

*) Hr. Dr. Merck hat später in dem hiesigen Laboratorium, nach dem von Hrn. Dr. Baumert angegebenen Verfahren, denselben Körper dargestellt und bei der Analyse desselben folgende Zahlen erhalten:

wurden, der im ersten Falle etwa 9 pC. Wasser, im letzten 17 pC. Wasser enthalten habe. Für diese Gemische berechnet sich nämlich folgende Zusammensetzung :

	Holzgeist und 9 pC. Wasser	Holzgeist und 17 pC. Wasser
Kohlenstoff	34,2	31,1
Wasserstoff	12,4	12,3
Sauerstoff	53,4	56,6
	100,0	100,0.

Folgende Versuche, welche ich mit dem flüchtigen Körper noch angestellt habe, scheinen gleichfalls die Ansicht zu unterstützen, dafs derselbe zur Klasse der Alkohole gehört. Kocht man denselben mit Silberoxyd unter Zusatz von Barytwasser, so wird metallisches Silber abgeschieden und man erhält ein lösliches Barytsalz, welches durch Abdampfen erhalten, beim Uebergiefsen mit Schwefelsäure einen stechenden Geruch entwickelt, der einer flüchtigen Säure angehört. Ich versuchte auch durch Platinmohr den Körper zu oxydiren; allein obgleich im concentrirten Zustande selbst Erglühen des Platins erfolgte, konnte ich nie eine saure Reaction wahrnehmen, vielleicht weil die Einwirkung alsdann zu heftig war und sogleich Kohlensäure und Wasser erzeugt wurde.

Man kann denselben Körper aus Brucin auch durch Behandlung mit Quecksilberoxyd oder Bleihyperoxyd erhalten; ebenso mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. In Bezug auf letztere Darstellungsweise erschien mir folgendes Verhältnifs am günstigsten : 1 Thl. Brucin, 2 Thle. englische Schwefelsäure und 2½ Thle. Wasser. Doch mufs ich bemerken, dafs in diesem Falle das Destillat viel Kohlensäure und Ameisensäure enthielt.

	1mal über Chlorcalcium	2mal über Chlorcalcium rectificirt	C_3 H_4 O_3
Kohlenstoff	34,5	37,8	37,5
Wasserstoff	12,2	12,4	12,5
Sauerstoff	53,3	49,8	50,0.

d. R.

Bestimmung des Fettgehalts eines in Fett übergegangenen Muskels;

von *Georg Liebig.*

Der Muskel war von dem Oberschenkel einer männlichen Leiche, die aus dem Irrenhospitale zu Hofheim auf die Gieſser Anatomie gekommen war.

Alle Muskeln dieses Körpers, mit Ausnahme derjenigen der Verdauungsorgane, schienen aus Fett zu bestehen. Ihre Farbe war weifs, und dünne Stücke wurden schon nach wenigen Tagen an der Luft hart und durchscheinend, wie eine Speckschwarte, ohne viel an Volum zu verlieren.

Es wurde das Fett aus 9,406 Grm. des feinzerschnittenen Muskels dargestellt durch Auslassen in Wasser mit einigen Tropfen Schwefelsäure. Da es beim Erkalten nicht fest wurde, so schmolz man es mit Wachs zusammen und wog hernach das Ganze.

Das Wachs wurde in einer kleinen Porcellanschale geschmolzen, erstarren lassen und dann mit dem Schälchen gewogen. Es wog 62,756 Grm.

Darauf wurde es abermals geschmolzen und zu dem ausgelassenen Fett gegossen. Die zurückgewogene Schale betrug 41,848 Grm.

Die Fett-Wachsmasse wurde nach dem Erkalten nochmals in frischem Wasser umgeschmolzen und dann in dem zurückgewogenen Schälchen abermals geschmolzen und gewogen. Es wog 67,338 Grm., wozu noch 0,041 Grm. kamen, die an dem Schälchen, in dem das Fett ausgelassen war, hängen geblieben waren.

Das Gewicht des Ganzen betrug also 67,379 Grm.

Zieht man hiervon das Gewicht des Schälchens mit dem Wachs allein, 62,756 Grm., ab, so bleiben für das Gewicht des Fettes 4,623 Grm.

Dieses verhält sich zu dem Gewicht der angewandten Muskelsubstanz, 9,406 Grm., wie 49,1 zu 100; der Fettgehalt des Muskels betrug also 49 pC.

Dieses ist bei der Möglichkeit des Verlustes an Fett während der Operation eher zu wenig als zu viel.

Der Wassergehalt des Muskels liefs sich nicht genau bestimmen.

Ueber Kupfer-Amalgam;

von Prof. Dr. *Max Pettenkofer.*

[Aus einem Vortrage in d. königl. bayer. Akad. d. W. zu München am 8. Juli 1848 *)].

In Paris bedienen sich einige Zahnärzte eines Kupfer-Amalgams zum Ausfüllen der Höhlungen cariöser Zähne und zwar mit grofsem Vortheile. Dieses Amalgam wird in der Form kleiner Brode verkauft, die zwischen 4 und 5 Grammen wiegen; ein solches Stückchen kostet 2 Francs. Die Oberfläche ist graulich angelaufen; die Härte ist sehr beträchtlich, der Zusammenhang der kleinsten Theile innig, so dafs das Amalgam ziemlich starke Hammerschläge fordert, um zertrümmert zu werden; das Gefüge ist feinkörnig krystallinisch. Eine von mir untersuchte Probe besteht aus 30 Theilen Kupfer und 70 Theilen Quecksilber. Dieses Amalgam hat das Eigenthümliche, dafs es, nahe bis zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt, etwas aufschwillt, indem Quecksilber-Tropfen auf die Oberfläche treten. Wird es nun in einem Mörser zerrieben, so wird es nach dem Erkalten und nach längerem Reiben so weich, dafs man es zwischen den Fingern kneten und walzen kann wie feuchten Thon, besonders

*) Gel. Anz. Nro. 181.

wenn man das mit den Fingern zusammengeknetete Amalgam abwechselungsweise mit dem Pistille kräftig drückt. In diesem Zustande kann es in die kleinsten Höhlungen gedrückt werden, um diese auszufüllen. Nach wenigen Stunden erhärtet es so fest, dafs man mit einem kantigen Stücke dieses Kupfer-Amalgams in Zinn graviren und Bein schneiden kann. Erwärmt man das vorher erhärtete Amalgam neuerdings und unterwirft es den erwähnten Manipulationen, so wird es wieder plastisch und nach einigen Stunden erhärtet es neuerdings. Im Zustande der Weichheit lassen sich sogar durch kräftiges Pressen zwischen den Fingern Tropfen kupferhaltigen Quecksilbers als leichtflüssiges Amalgam ausdrücken. Das specifische Gewicht des plastischen Kupfer-Amalgams im weichen und harten Zustande scheint sehr wenig zu differiren.

Diese Metallverbindung ist ein sehr interessantes Beispiel von den Wirkungen des Krystallismus und Amorphismus auf die Eigenschaften der Körper. Im weichen Zustande zeigt das Amalgam keine Spur von Krystallisation, es kann auf einem Ambos mit dem Messer oder Hammer wie Pflaster ausgestrichen werden; nachdem es aber erhärtet ist, ist es sehr spröde; — dünne Schichten brechen wie Glas und der Bruch zeigt sich körnig krystallinisch. Unter den Metallen ist diefs Kupfer-Amalgam das erste aufgeführte Beispiel der beiden Zustände eines Körpers bei gleicher Temperatur und eben so lehrreich, als es der elastische amorphe Schwefel und der knirschende spröde Stangenschwefel für die Nichtmetalle ist. Dafs das specifische Gewicht des Amalgams beim Uebergange aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand sich nur unmerklich ändert, ist für die Zwecke der Zahnärzte eine sehr schätzbare Eigenschaft, da ihnen daran gelegen seyn mufs, dafs die Masse nach dem Erhärten ganz genau den nämlichen Raum erfülle, wie im weichen Zustande. Ich habe das plastische Amalgam in Glasröhren gepfropft und darin erhärten lassen. Der Amalgam-

pfropf bildete auch nach dem Erhärten einen ganz luftdichten Verschlufs.

Das Mengenverhältnifs zwischen Kupfer und Quecksilber anlangend habe ich ziemlich weiten Spielraum gefunden. Ich habe Amalgame dargestellt, welche zwischen 25 und 33 pC. Kupfergehalt hatten und alle nach dem Erwärmen zu einer festen krystallinischen Masse erstarrten; die kupferreichern erstarrten viel schneller und wurden viel fester als die kupferärmern. Die Legirungen von 25 Thln. Kupfer mit 75 Thln. Quecksilber bedurften 3 Tage zum völligen Uebergange in den krystallinischen Zustand. Ein stöchiometrisches Verhältnifs zwischen Kupfer und Quecksilber findet in diesen krystallinischen Verbindungen ebensowenig statt, als zwischen den Bestandtheilen anderer Metallegirungen. Wollte man sich eine Verbindung von 1 Aequivalent Kupfer mit 1 Aeq. Quecksilber denken, so würde diese auf 100 Theile 23,8 Kupfer und 76,2 Quecksilber erfordern. Ganz analoge Verbindungen finden wir in den krystallisirten Silber-Amalgamen, wie sie im Mineralreiche vorkommen; die Analysen haben gezeigt, dafs der Silbergehalt derselben zwischen 25 und 86 pC. schwankt und dafs sich stöchiometrische Proportionen darin nicht nachweisen lassen. Wenn also zwei Metalle zusammen krystallisiren können, so beweist dieses noch kein stöchiometrisches Verhältnifs. Die Krystallisation dieser Metallverbindungen hängt blofs davon ab, dafs sie sich beim Erstarren in einem Medium befinden, gegen welches sie ziemlich gleiches Verhalten haben und dafs ihre Krystallgestalt dem gleichen System angehört, dafs sie isomorph sind; dieses trifft bei Kupfer, Silber, Gold und Quecksilber vollkommen zusammen.

Interessant ist das Kupfer-Amalgam auch noch als Beispiel der Uebertragung des Aggregatzustandes von einem Körper auf einen andern. Das flüssige Quecksilber geht mit dem starren Kupfer in denselben festen krystallinischen Zustand über, den es für sich allein erst bei sehr bedeutender Kälte anzunehmen

vermag, ähnlich wie viele Salze durch Berührung mit Wasser aus dem festen in den tropfbar flüssigen Zustand übergehen.

Die Darstellung des Kupfer-Amalgams gelingt nicht nach jeder Methode. Ich mufste mehrere Wege versuchen, bis es mir gelang, es dem Pariser Muster gleich zu erhalten. Der beste Weg ist folgender :

Man löst eine gewogene Menge Quecksilber in kochendem Schwefelsäurehydrat und reibt den erhaltenen Krystallbrei von schwefelsaurem Quecksilberoxydul-Oxyd mit einer nach der Quecksilbermenge zu berechnenden Quantität von feinzertheiltem regulinischem Kupfer in einem Mörser mit Wasser von 60 bis 70° C. längere Zeit zusammen. Es mufs so viel regulinisches Kupfer vorhanden seyn, dafs erstens alles Quecksilber reducirt wird, und zweitens, dafs noch so viel Kupfer mit dem ausgeschiedenen Quecksilber sich amalgamiren könne, als die Legirung verlangt. Am besten eignet sich dasjenige Kupfer, welches man durch Reduction vom Kupferoxyd im Wasserstoffgasstrome erhält; jedoch ist auch das aus Kupfervitriol durch Eisen gefällte anwendbar. Das gut gewaschene plastische Amalgam bringt man in einen Beutel von sämischem Leder und prefst noch so viel Quecksilber als möglich aus. Hierauf wird es in kleine Brode geformt. Nach mehreren Stunden, je nach dem Gehalt an Quecksilber, erhärtet es zu einer Masse, welche auf dem Bruche den spröden Legirungen aus Gold und Blei nicht unähnlich sieht. Das erste Erhärten erfordert viel mehr Zeit als das zweite, wenn man es z. B. Behufs zahnärztlicher Anwendung wieder weich macht, so geht das Erhärten viel schneller von Statten.

Die nützlichen Anwendungen des Kupfer-Amalgams ergeben sich von selbst aus seinen physischen und chemischen Eigenschaften; als luftdichtes Verschliefsungsmittel, in Fällen, wo man bei Maschinerien und chemischen Apparaten Kork, Glas, Kautschuk, Kitt u. dgl. nicht gut gebrauchen kann; so giebt es

vielleicht auch Fälle, dafs der Künstler, der Chirurg davon nützliche Anwendung zu machen lernen wird *).

Ueber die Veränderungen der Weinsäure und Traubensäure durch den Einfluſs der Wärme; von *Laurent* und *Gerhardt* **).

Wenn man Weinsäure vorsichtig erhitzt, so verliert sie nach Frémy zuerst den vierten Theil ihres Hydratwassers und man erhält eine neue Säure, *Tartralsäure*, welche $C_8 H_4 O_{10} + 1\frac{1}{2}$ HO enthält. Diese Säure weicht in allen ihren Eigenschaften von der Weinsäure ab und verbindet sich mit $1\frac{1}{2}$ Aeq. Basis zu neutralen Salzen. Erhitzt man Tartralsäure von Neuem, so verliert sie wieder Wasser und verwandelt sich in eine Säure, deren Formel: $C_8 H_4 O_{10} + HO$, welche neutrale Salze von der Formel: $C_8 H_4 O_{10} + MO$ liefert. Frémy nennt dieselbe *Tartrelsäure*. Erwärmt man endlich Tartrelsäure abermals, so verliert sie nach der Angabe desselben Chemikers ihr sämmtliches Wasser und verwandelt sich in wasserfreie Weinsäure: $C_8 H_4 O_{10}$.

Wie man sieht, stützt sich die Ansicht von Frémy auf die von Graham hinsichtlich der verschiedenen Phosphorsäuren aufgestellten Theorie; sie setzt, wie dieſs die dualistische Theorie verlangt, voraus, dafs der Körper: $C_8 H_4 O_{10}$ fähig ist, sich mit verschiedenen Mengen von Wasser zu vereinigen, wodurch ebensoviel durch ihre Sättigungscapacität verschiedene Säuren

*) Man erhält das Kupferamalgam leicht, wenn feinzertheiltes, durch Eisen aus Kupfervitriollösung niedergeschlagenes Kupfer in einem Porcellanmörser mit salpetersaurem Quecksilberoxydul benetzt, sodann mit siedendem Wasser übergossen und unter Zusatz von metallischem Quecksilber anhaltend damit zusammengerieben wird. Im Anfang ist die Masse bröcklich, sie wird aber bald weich und nimmt, wenn die gehörige Menge Quecksilber incorporirt ist, die gewünschte salbenartige Consistenz an. d. R.

**) Compt. rend. des trav. de Chim. Nouvelle Série I, 1.

entstehen. Nach dieser Theorie konnte die wasserfreie Weinsäure, in Folge ihrer Vereinigung mit Wasser, eine zweibasische, eine anderthalbbasische und eine einbasische Säure erzeugen.

Die von uns nun mitzutheilenden Versuche führen zu ganz verschiedenen Resultaten.

Metaweinsäure. Diese Modification wurde mit der Weinsäure von den Chemikern verwechselt, welche die Einwirkung der Wärme auf diese Säure untersucht haben; sie bildet in der That gleichfalls krystallisirte Salze, die sich von den weinsauren nur durch ihre Form und ihre gröfsere Löslichkeit unterscheiden.

Man erhält diese Säure leicht durch einfaches Schmelzen der Weinsäure. Wendet man dabei eine fein gepulverte, im Wasserbade getrocknete Säure an, so kann man nachweisen, dafs sie ohne Gewichtsverlust die Veränderung erleidet. Zu diesem Zwecke bringt man etwa einen Gramm davon in eine kleine Röhre, setzt sie in ein Oelbad und erwärmt allmählig bis zum Schmelzen; dieses findet in wenigen Augenblicken zwischen 170 und 180° statt. Sobald die Masse vollständig flüssig geworden ist, nimmt man die Röhre aus dem Oelbad, weil schon wenige Grade über dieser Temperatur ein Freiwerden von Wasser erfolgt.

Die geschmolzene Weinsäure zeigt folgende Eigenschaften: Sie besitzt das Aussehen von durchsichtigem Gummi und ist sehr zerfliefslich; mit Ammoniak und Kali giebt sie saure Salze von anderer Krystallform, welche ferner leichter löslich sind, als die der Weinsäure; sie schlägt Kalksalze nicht nieder und wenn man mit Ammoniak versetzt, so entsteht nur in concentrirten Lösungen eine Fällung und diese erst nach einiger Zeit; der Niederschlag löst sich in viel Wasser und besitzt eine andere Form, als das entsprechende weinsaure Salz.

Die glasartige Säure wird bei gelindem und langsamem Erwärmen undurchsichtig, indem sie theilweise krystallisirt.

Wir bezeichnen die Säure, welche die erwähnten Eigen-

schaften besitzt, mit dem Namen *Metaweinsäure*. In der längere Zeit im geschmolzenen Zustande erhaltenen Weinsäure ist sie nicht allein enthalten. In diesem Falle findet man nämlich aufserdem noch eine Säure darin, deren neutrale Salze mit den sauren weinsauren Salzen isomer sind und deren Kalksalz syrupartig, unkrystallisirbar, sehr löslich, ohne Reaction auf Pflanzenfarben ist, beim Kochen aber eine saure Reaction annimmt, wobei es sich in metaweinsauren Kalk und freie Metaweinsäure verwandelt. Von dieser Säure bildet sich, je nach der Dauer des Schmelzens, eine gröfsere oder geringere Menge.

Die Bildung dieser Säure haben wir durch folgenden Versuch erwiesen. Man wog genau 60 Grm. Weinsäure ab, setzte dazu 2—3 Grm. Wasser und schmolz das Ganze in einer Proberöhre, wobei man Sorge trug, dafs das Gewicht der Substanz stets 60 Grm. überstieg, indem man von Zeit zu Zeit Wasser zufügte. Die Masse wurde in dieser Weise etwa eine Stunde im Schmelzen erhalten. Beim Erkalten war dieselbe zähe und zeigte alle Eigenschaften der Metaweinsäure: bei der Behandlung der concentrirten Lösung mit wenig Ammoniak gestand sie zu einer Masse von saurem metaweinsaurem Salz, worin man mit Hülfe des Mikroscops keine Spur von saurem weinsaurem Ammoniak entdecken konnte; nach der Neutralisation mit Ammoniak gab sie anfangs mit essigsaurem Kalk keinen Niederschlag; obwohl die Flüssigkeiten concentrirt waren und erst nach Verlauf von einigen Minuten schied sich metaweinsaurer Kalk ab, worin man keine Spur von weinsaurem Salz auffinden konnte; die von dem sauren metaweinsauren Kalk abgegossene Flüssigkeit gab auf tropfenweisen Zusatz von Alkohol ein fast klebriges Salz, das in Wasser leicht löslich war; dasselbe enthielt *Isoweinsäure*.

Ein anderer Theil der geschmolzenen Säure wurde bis zur Neutralisation mit Kreide behandelt; die filtrirte Flüssigkeit reagirte vollkommen neutral; beim Erhitzen zum Kochen wurde sie

sehr sauer und schied Krystalle von saurem metaweinsaurem Kalk ab; auch hier war es Isoweinsäure, welche diese Reaction veranlafste. Dieser Versuch zeigte demnach mit Bestimmtheit die Umwandlung der Weinsäure in Metaweinsäure und Isoweinsäure durch eine einfache moleküläre Umsetzung; die folgenden Analysen stellen diesen Punct aufser Zweifel.

Man erhält das *metaweinsaure Ammoniak* oder das saure metaweinsaure Ammoniak mit Leichtigkeit durch Zusatz einer unzureichenden Menge von Ammoniak zu einer concentrirten Lösung der eben geschmolzenen Weinsäure: nach wenigen Augenblicken bildet sich ein krystallinischer Absatz, welchen man zuerst mit wenig Alkohol enthaltendem Wasser, hierauf mit Alkohol abwäscht.

Die Analyse dieses Salzes gab Zahlen, welche genau mit der Formel: $C_4 H_2 O_5$, $NH_4 O + C_4 H_2 O_5$, HO übereinkommen.

Man kann das saure metaweinsaure Ammoniak von dem weinsauren Salze leicht unterscheiden; ersteres bildet immer kleine zusammenstehende Nadeln, welche das Ansehen einer in der Mitte etwas aufgetriebenen Spindel zeigen, während das saure weinsaure Salz in schönen glänzenden Blättchen erhalten wird, welche schiefwinkliche Parallelogramme oder längliche sechsseitige Tafeln bilden, woran häufig Hemitropien zu bemerken sind. Es genügt einmal diese Formen unter dem Mikroscope gesehen zu haben, um sie nie wieder zu verwechseln. Aufserdem ist das doppeltmetaweinsaure Ammoniak weit leichter löslich und wenn die Flüssigkeiten nur einigermafsen verdünnt sind, so schlägt es sich nicht nieder. Wir haben diese Verschiedenheit der Löslichkeit dadurch nachgewiesen, dafs wir gleiche Gewichte der Salze, jedes in derselben Wassermenge bei gleicher Temperatur lösten; beim Erkalten der beiden getrennten Lösungen krystallisirte der gröfsere Theil des sauren weinsauren Salzes, während das metaweinsaure Salz noch ganz gelöst war.

Das Verhalten dieser beiden Salze gegen Chlorcalcium erlaubt ferner nicht ihre Verwechselung. Das saure metaweinsaure Salz fällt Kalksalze nicht, während das saure weinsaure Salz sie fällt; sättigt man das metaweinsaure Salz mit Ammoniak, so erhält man mit Kalksalzen nur dann Niederschläge, wenn man concentrirte Lösungen anwendet und der abgeschiedene krystallinische, neutrale, metaweinsaure Kalk unterscheidet sich in der Form von dem weinsauren Kalk.

Man kann das saure metaweinsaure Ammoniak aus lauwarmem Wasser umkrystallisiren, ohne es zu verändern, durch Kochen aber verwandelt es sich bald in weinsaures Salz.

Das saure metaweinsaure Kali besitzt dasselbe Aussehen, dieselben Reactionen und gleiche Zusammensetzung wie das Ammoniaksalz, nämlich: $C_4 H_2 O_5$, $KO + C_4 H_2 O_5 + HO$.

Neutralisirt man Metaweinsäure mit Kali und setzt Alkohol zu, so schlägt sich ein klares Oel nieder, welches langsam in der Form von neutralem, weinsaurem Kali krystallisirt und dessen Lösung mit Kalksalzen einen Niederschlag von neutralem weinsaurem Kalk in Quadratoctaëdern liefern. Bei zwei ähnlichen Versuchen das neutrale metaweinsaure Ammoniak darzustellen, erhielt man in einem Falle ein Salz, welches die Reactionen der Metaweinsäure zeigte, im anderen Falle aber die der Weinsäure besafs. Man sieht hieraus, dafs Alkalien die Metaweinsäure in Weinsäure zurückverwandeln können.

Der neutrale metaweinsaure Kalk ist leichter löslich, als das entsprechende weinsaure Salz und schlägt sich aus einer verdünnten Lösung von metaweinsaurem Ammoniak auf Zusatz von Kalksalzen nicht sogleich nieder; bei Anwendung von saurem metaweinsaurem Ammoniak entsteht gar kein Niederschlag. Der zuweilen im ersten Augenblicke flockige Niederschlag wird nach Verlauf weniger Secunden körnig und erscheint hierauf unter dem Mikroscop bald in der Form von unregelmäfsigen linsenförmigen Körnern, bald als kleine Prismen

mit unsymmetrischen Enden, deren eines abgerundet ist, während das andere entweder gerade abgestumpft ist oder mit einem stumpfen Winkel endigt. Der neutrale weinsaure Kalk bildet stets quadratische Octaëder, welche häufig verlängert sind. Es ist daher der metaweinsaure Kalk wahrscheinlich hemitropisch und wird, wie die weinsauren Salze, auf das polarisirte Licht *) wirken. Der metaweinsaure Kalk besitzt genau die Zusammensetzung des weinsauren, nämlich :

Krystallisirtes Salz	$C_8 H_4 O_{10}$, 2 CaO + 8 aq.
Bei 160° getrocknet	$C_8 H_4 O_{10}$, 2 CaO + 2 aq.
„ 230° „	$C_8 H_4 O_{10}$, 2 CaO.

Der einmal krystallinisch abgeschiedene metaweinsaure Kalk löst sich nur sehr schwierig in kochendem Wasser, indem er sich in weinsauren umsetzt; er löst sich aber sehr leicht in kaltem Wasser, wenn man dasselbe schwach mit Salpetersäure oder Salzsäure ansäuert. Sättigt man hierauf die Flüssigkeit mit Ammoniak, so sieht man nach Verlauf einiger Zeit den metaweinsauren Kalk mit seiner characteristischen Form sich abscheiden. Durch Auflösen des bei 220° getrockneten metaweinsauren Kalks in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak haben wir nur Octaëder von weinsaurem Kalk erhalten.

Der bei 200—220° getrocknete Brechweinstein gab bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine Flüssigkeit, welche nach Neutralisation mit Ammoniak sich gegen Kalksalze wie Metaweinsäure verhielt. In einem zweiten Versuch, bei welchem die Flüssigkeit 24 Stunden lang stehen blieb, haben wir nur die Reaction der Weinsäure erhalten.

Der neutrale metaweinsaure Baryt wird durch doppelte Zersetzung aus dem neutralen Ammoniaksalz in der Form von Kügelchen erhalten, die wie zusammengeleimt aussehen. Gleich

*) Hr. Pasteur theilt uns mit, dafs die Metaweinsäure die Polarisationsebene in derselben Richtung wie die Weinsäure ablenkt.

dem entsprechenden weinsauren Salze enthält dasselbe nach dem Trocknen bei 160° 1 Aeq. Krystallwasser :

$$C_8\ H_4\ O_{10},\ 2\ BaO + 2\ aq.$$

Isoweinsäure. Erhält man die Weinsäure längere Zeit im Schmelzen, so entsteht immer neben Metaweinsäure eine gewisse Menge von Isoweinsäure, welche leicht durch ihr Kalksalz erkannt werden kann. Der *tartralsaure* Kalk von Frémy ist Nichts anderes als unser *isoweinsaurer* Kalk; aber das von diesem Chemiker analysirte Salz konnte nicht rein seyn, wovon wir uns selbst überzeugt haben, indem wir seine Darstellungsart befolgten. Ebenso verhält es sich mit dem tartralsauren Baryt und Bleioxyd.

Handelt es sich nur darum, eine wässerige Lösung von isoweinsaurem Kalk darzustellen und hat man nicht die Absicht, sie chemisch rein zu erhalten, so reicht man mit dem Verfahren von Frémy aus, wonach man die längere Zeit über ihren Schmelzpunct erhitzte Weinsäure nach dem Auflösen in Wasser mit Kreide sättigt. Man erhält hierdurch eine zähe und unlösliche Masse (tartridsaurer, tartrelsaurer Kalk), sowie ein leicht lösliches, vollkommen neutrales Salz. Letztere Lösung enthält indessen auch metaweinsauren Kalk, und wenn man also nach der Vorschrift Frémy's nun mit Alkohol fällt, so schlägt sich neben der Isoweinsäure auch Metaweinsäure nieder; davon rühren die irrthümlichen Resultate von Frémy's Analysen der tartralsauren Salze her.

Man kann sich ferner leicht von der Gegenwart von Metaweinsäure in der Tartralsäure Frémy's überzeugen, man braucht nur der concentrirten Lösung wenige Tropfen Ammoniak zuzusetzen und wird nach Verlauf einiger Secunden Nadeln von saurem metaweinsaurem Ammoniak entstehen sehen.

Wir stellen den isoweinsauren Kalk mit Hülfe der *Isotartridsäure* (lösliche wasserfreie Weinsäure) dar, welche man leicht durch Erhitzen der Weinsäure bis zum Aufblähen erhält.

Man löst dieses Product in kaltem Wasser auf und sättigt mit Ammoniak, wobei ein schwacher Ueberschufs des letzteren ohne Nachtheil ist. Hierauf gieſst man die Flüssigkeit in eine concentrirte Lösung von essigsaurem Kalk; die Lösung bleibt hierbei vollkommen klar. Man setzt nun tropfenweise Alkohol hinzu und rührt mit einem Glasstabe um, so dafs der klebrige Niederschlag sich vereinigt und in der Form eines dicken, durchsichtigen und kaum gefärbten Oels sich auf den Boden des Gefäſses begiebt. Man mufs sich hüten, zuviel Alkohol zuzusetzen, weil in diesem Falle der isoweinsaure Kalk sich in Flocken niederschlagen würde, welche sich nicht vereinigen und die man auf einem Filter auswaschen müfste, wodurch sie theilweise zersetzt würden. Hat man eine hinreichende Menge des Salzes gefällt (wir stellten auf einmal nie mehr als die zur Analyse nothwendige Menge dar), so gieſst man die überstehende Flüssigkeit ab und bringt Alkohol hinzu, womit man den Niederschlag durcharbeitet; nach Verlauf weniger Augenblicke wird er alsdann fest und wie krystallinisch. Diese Krystallisation ist aber nur scheinbar und das Product zeigt unter dem Mikroscope keine regelmäfsige Form. Man vertheilt denselben mittelst des Rührstabs, rührt ihn zwei- oder dreimal mit Alkohol an und breitet ihn endlich auf Fliefspapier aus. In diesem Zustande ist er zur Analyse vollkommen geeignet und braucht nur noch getrocknet zu werden. Er löst sich sehr leicht in kaltem Wasser auf und giebt eine gegen Lackmus vollkommen neutrale Lösung. Es ist wichtig, bei dieser Bereitung schnell zu verfahren; einige Minuten reichen zur Darstellung der zur Analyse nöthigen Menge aus. Das bei 160° getrocknete Salz enthält : $C_8\,H_5\,O_{11}$, CaO; es besitzt demnach die Zusammensetzung des sauren weinsauren Kalks. Kocht man die wässerige Lösung desselben, so wird sie sauer und scheidet Krystalle von neutralem metaweinsaurem Kalk ab. Es ist hiernach :

$$2\,(C_8H_5O_{11},\,CaO) = C_8\,H_4\,O_{10},\,CaO,\,HO + C_8\,H_4\,O_{10},\,2\,HO.$$

Das bei 150° getrocknete Salz löst sich sehr leicht in Wasser auf und hinterläfst kaum eine Spur von metaweinsaurem Kalk. In Alkohol ist es vollkommen unlöslich und wird von demselben aus der wässerigen Lösung in weifsen, sehr voluminösen Flocken gefällt; sammelt man diese Flocken auf einem Filter, so trocknen sie an der Luft nur sehr schwer und geben einen klebrigen Rückstand, welcher zum Theil zersetzt ist und Lackmus röthet. Die wässerige Lösung des isoweinsauren Kalks giebt mit Silbersalzen einen weifsen, in Wasser löslichen Niederschlag, mit Bleisalzen eine weifse, unlösliche Fällung.

Das *isoweinsaure Kali* schlägt sich in der Form eines Oeles nieder, wenn man in der Kälte Isoweinsäure zu einer alkoholischen Kalilösung setzt, wobei ein schwacher Ueberschufs der letzteren vorhanden ist. Es ist unkrystallisirbar und zerfliefslich. Setzt man das syrupartige Salz der Einwirkung einer gelinden Wärme aus, so verwandelt es sich allmählig und theilweise in saures metaweinsaures Kali. Seine Formel ist: $C_8 H_5 O_{11}$, CaO.

Es ist bemerkenswerth, dafs dieses Salz, dessen Zusammensetzung dem sauren weinsauren Salze correspondirt, sich selbst bei Gegenwart eines Ueberschusses von Kali bildet.

Das *isoweinsaure Ammoniak* ist ein zerfliefsliches Salz, welches nach demselben Verfahren erhalten wird. Erhitzt man das syrupartige Salz gelinde, so wird es allmählig fest, indem es sich in krystallisirtes, saures metaweinsaures Salz, ohne Entwickelung von Ammoniak umsetzt.

Vermischt man eine Lösung von isoweinsaurem Ammoniak mit essigsaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd, so entsteht kein Niederschlag; auf Zusatz von Alkohol schlägt sich ein klebriges Salz von grüner Farbe nieder, welches man auf die beim Kalksalz angeführte Weise in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhält. Seine Formel ist: $C_8 H_5 O_{11}$, CaO.

Isotartridsäure. Das zähe Kalksalz, welches Braconnot aus Kreide und geschmolzener Weinsäure darstellte, enthält eine

Säure, welche Frémy Tartrelsäure nennt und die nach der Angabe dieses Chemikers die Formel: $C_8 H_4 O_{10} + HO$ besitzt. Die Säure ist leicht löslich und zerfliefslich; sie soll unter Verlust von HO in wasserfreie, unlösliche Weinsäure übergehen.

Auch hinsichtlich dieses Punctes stimmen wir mit Frémy nicht überein. Nach unseren Versuchen ist die Tartrelsäure der wasserfreien (unlöslichen) Weinsäure isomer; sie geht in letztere über, nicht durch Wasserentziehung, sondern durch blofse moleküläre Umsetzung. Diese Umwandlung findet auch bei der nämlichen Temperatur statt, bei welcher die lösliche Modification entsteht; letztere wird demnach unlöslich durch das Anlassen, oder wenn man will, durch *Härten*. Die Isotartridsäure giebt leicht Salze, wenn man sie in die Lösungen von essigsauren Salzen gieſst; mit Alkalien geht sie augenblicklich in Isoweinsäure über. Diese Umwandlung erklärt sich leicht, da die isoweinsauren Salze die Elemente der Isotartridsäure plus 2 Aeq. Wasser enthalten.

$$C_8 H_4 O_5 + KO, HO = C_8 H_5 O_{11}, KO.$$

Die Lösung der Isotartridsäure trübt Kalkwasser, sie fällt die Lösungen von essigsaurem Kalk und Baryt in syrupartiger Form, aber in salpetersaurem Baryt erzeugt sie keinen Niederschlag.

Da Frémy die besonderen Vorsichtsmafsregeln nicht angegeben hat, welche man zur Darstellung seines tartrelsauren Kalks anwenden mufs, so erhielten wir anfangs bei der Analyse die widersprechendsten Resultate: es rührte diefs daher, weil der flockige Niederschlag so wenig wie das isoweinsaure Salz in dieser Form das Waschen mit Alkohol verträgt und aufserdem erhält man häufig saure Salze.

Zur Darstellung des *tartrelsauren* Kalks oder, wie wir ihn nennen, des isotartridsauren Kalks, mufs man demnach, um ihn von constanter Zusammensetzung zu erhalten, vor Allem einen Ueberschufs an Säure vermeiden und die Vorsichtsmafsregeln

befolgen, welche wir oben bei der Darstellung der Isoweinsäure anempfohlen haben. Man stellt eine concentrirte Lösung von Isotartridsäure dar, gießt sie tropfenweise in eine concentrirte Lösung von essigsaurem Kalk oder Chlorcalcium, wobei man Sorge trägt, letztere im Ueberschuſs zu erhalten und rührt stets mit dem Glasstab um; man gießt hierauf ab und wäscht mit Alkohol aus. Der anfänglich syrupartige Absatz wird in wenigen Augenblicken durch den Einfluſs des Alkohols fest, wie bei der Darstellung des isoweinsauren Salzes. Aber während letzteres Salz in Wasser sehr leicht löslich ist, ist der isotartridsaure Kalk in Wasser ganz unlöslich. Diese Unlöslichkeit ist so groſs, daſs ein Tropfen von Isotartridsäure eine so verdünnte Lösung noch trübt, daſs selbst weinsaurer Kalk keinen Niederschlag mehr erzeugt.

Die Formel des isotartridsauren Kalks ist: $C_8 H_3 O_9$, CaO, d. h. er enthält die Elemente des isoweinsauren Kalks, weniger 2 Aeq. Wasser.

Für die Zusammensetzung des Baryt-, Strontian- und Bleisalzes haben wir ähnliche Formeln gefunden, nämlich:

$$C_8 H_3 O_9, BaO$$
$$C_8 H_3 O_9, SrO$$
$$C_8 H_3 O_9, PbO.$$

Die Umwandlung der Isotartridsäure in Isoweinsäure ist interessant, insofern sie die Beibehaltung der Sättigungscapacität einer Säure zeigt, trotz der Aufnahme der Wasserelemente, und von welcher Säure? von der Säure, welche genau die Zusammensetzung der sogenannten wasserfreien Weinsäure besitzt; so daſs, nach der dualistischen Theorie, man zu der Folgerung gelangt, daſs die wasserfreie Weinsäure zugleich eine wasserfreie Säure und ein Säurehydrat ist.

Uebrigens scheint die Tartridsäure, ähnlich wie die Weinsäure, isomere zweibasische Säuren geben zu können, so daſs man hätte:

Reihe der Weinsäure	*Zweibasische Salze*	$C_8 H_4 O_{10}$, 2 MO
	Weinsaure	„
	Traubensaure	„
	Metaweinsaure	„
	Einbasische Salze	$C_8 H_5 O_{11}$, MO
	Isoweinsaure	„
Reihe der Tartridsäure	*Zweibasische Salze*	$C_8 H_2 O_8$, 2 MO
	Unbekannt	
	Einbasische Salze	$C_8 H_3 O_9$, MO
	Isotartridsaure	„

Wir haben ferner nachgewiesen, dafs die Isotartridsäure beim Erhitzen mit Bleiglätte eine gewisse Menge von Wasser entwickelt, welche nahezu der berechneten Menge gleichkommt, wenn $C_8 H_4 O_{10}$ sich in $C_8 H_2 O_8$, 2 PbO verwandelt.

Die Zusammensetzung des bei 220° getrockneten Brechweinsteins ist gleichfalls in Uebereinstimmung mit der Annahme von zweibasischen tartridsauren Salzen; man hat in der That:

Brechweinstein bei 100°	Brechweinstein bei 200°
$C_8 H_4 O_{10}$, KO, SbO_3	$C_8 H_2 O_8$, KO, SbO_3.

Traubensäure. Nach der Angabe Frémy's verhält sich die Traubensäure in der Wärme wie die Weinsäure, wobei Salze entstehen, welche die Zusammensetzung der tartral- und tartrelsauren Salze besitzen.

Wir können mittheilen, dafs die getrocknete Traubensäure, ähnlich wie die Weinsäure, ohne Gewichtsveränderung Modificationen liefern kann. Das Kalksalz der hierbei erhaltenen modificirten Säure läfst sich mit Hülfe des Mikroscops leicht von dem traubensauren Kalk unterscheiden; ersteres stellt schiefwinklige Parallelogramme, deren stumpfer Winkel durch eine Seite abgestumpft ist, dar, während die nicht modificirte Traubensäure in Tafeln erhalten wird, deren Enden nicht symmetrisch begränzt sind, so dafs innere Winkel entstehen.

Die bei 160° getrocknete, modificirte Traubensäure besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie die Metaweinsäure.

Ueber die Löslichkeit der Schiefsbaumwolle in Aether;

von *H. Vohl.*

Auf die Löslichkeit der Schiefsbaumwolle in Essigäther machte schon im Jahre 1846 Böttger aufmerksam. Das Vermögen derselben jedoch, sich auch in Aether zu lösen, wurde erst später entdeckt und die ätherische Auflösung der Schiefsbaumwolle unter dem Namen Collodium in der chirurgischen Medicin angewandt.

Bei der Bereitung des Collodiums fand man, dafs nicht eine jede Schiefsbaumwolle diefs Vermögen, sich in Aether zu lösen besitze.

Man machte die Erfahrung, dafs sich diejenige Schiefsbaumwolle, welche durch Eintauchen in ein Gemisch von Schwefelsäure (concentrirte) und rauchender Salpetersäure, nach der Knop'schen Methode bereitet, sehr oft von Aether nicht gelöst wurde, während die, vermittelst Salpeter- und Schwefelsäure erzeugte sich nur mit seltenen Ausnahmen gegen diefs Lösungsmittel auflösend verhielt. Später fand man, dafs die Löslichkeit dieses Körpers in Aether durch Zugabe von absolutem Alkohol erleichtert wurde. Die Zugabe von Alkohol verminderte jedoch das rasche Austrocknen des Collodiums und eine solche ausgetrocknete Masse zeigte sehr oft weifse, undurchsichtige Flocken. Bei der Bereitung des Collodiums kam mir eine Baumwolle vor, die zwar mit dem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure bereitet worden war, nichtsdestoweniger aber sich unlöslich gegen Aether verhielt. Sie erlangte ihre Löslichkeit in Aether, als ich dieselbe mit absolutem Alkohol mehrere Stunden lang auskochte. Es war also klar, dafs der Alkohol entweder eine Verbindung mit der Schiefsbaumwolle eingegangen war, die sich alsdann löslich in Aether zeigte, oder dafs derselbe eine Substanz

von der Baumwolle aufgenommen habe, die die Faser umhüllte und sie vor der Einwirkung des Aethers schützte. Beim Verdunsten der alkoholischen Flüssigkeit, welche zum Auskochen gedient hatte, zeigten sich an den Wandungen des Gefäfses kleine krystallinische Körner. Diese krystallinische Substanz schmolz schon bei 70° C. zu ölartigen Tröpfchen zusammen, die beim Erkalten wieder fest und krystallinisch wurden. Mit einem Hammer auf dem Ambos geschlagen detonirten sie heftig und verpufften zwischen 140 und 150°. Um diese Substanz zur Analyse zu reinigen, wurde dieselbe in Alkohol gelöst; jedoch zeigte sie hier, dafs sie nicht mehr in krystallinische Form zu bringen war. Sie war in eine zähe, harzähnliche Substanz verwandelt worden und gab beim Erwärmen unter Wasser Alkohol von sich. Die Substanz hatte also Alkohol aufgenommen, weshalb denn die Analysen derselben zu unübereinstimmend ausfielen, als dafs ich dieselben hier mittheilen könnte; jedoch werde ich sobald als möglich, wenn ich mir mehr von diesem Körper verschafft haben werde, das Mangelnde noch nachliefern. Diese Substanz wird in Aether löslich, sobald sie nur eine Spur von Alkohol aufgenommen hat und verliert ihre Löslichkeit, wenn man sie in ihrer alkoholischen Lösung mit vielem Wasser niederschlägt und bis zur völligen Verjagung des Alkohols mehrere Tage im Sieden erhält. Von Schwefelsäure (conc.) wird dieselbe in der Kälte ohne Veränderung aufgenommen und durch Wasser aus derselben wieder gefällt. In sehr concentrirter Kalilösung ist dieselbe beim Kochen löslich und entwickelt Ammoniakgas. Wird die alkalische Lösung, die eine hellgelbe Farbe besitzt, mit einer ammoniakalischen salpetersauren Silberlösung zusammengebracht, erhitzt, so beschlagen sich die Wände des Gefäfses mit metallischem Silber. Dieser Körper scheint durch eine längere Einwirkung der Schwefelsalpetersäure (wenn die Schwefelsäure im Ueberschufs vorhanden war) zu entstehen und man kann sich gröfsere Mengen dieses Körpers verschaffen, wenn man

entweder die Schiefsbaumwolle oder auch rohe Baumwolle in ein Gemisch von einem Theil rauchender Salpetersäure und 6 bis 7 Theilen concentrirter Schwefelsäure löst, welches binnen einigen Stunden (bei der rohen in etwas längerer Zeit) geschehen ist, und diese Lösung nun in einem dünnen Strahle in eine grofse Menge Wasser gieſst, wo sich derselbe als ein schwerer, weifser Bodensatz abscheidet.

Nach dem oben Gesagten scheint es mir demnach, dafs die Löslichkeit der Schiefsbaumwolle durch das Umhüllen der Faser durch diese Substanz verhindert wird und dafs beim Hinzubringen von Alkohol die Substanz entweder gelöst, oder durch Aufnahme von Alkohol in Aether löslich gemacht wird.

Ich kann nicht umhin, hier gleichzeitig auf das Verhalten des explosiven Milchzuckers (Nitrolactid) aufmerksam zu machen. Reinsch bemerkt im Jahrbuch der practischen Pharmacie Bd. 18, dafs dieser Körper gleiche Eigenschaften mit demjenigen theile, den man durch Behandeln des gewöhnlichen Zuckers mit dem Säuregemisch erhalte. Ich kann dieser Aussage nicht beipflichten, indem ich das Product aus dem Zucker nie krystallinisch, jedoch den explosiven Milchzucker stets in perlmutterähnlichen Blättchen krystallisirt erhielt (aus Alkohol krystallisirt).

Der krystallisirte explosive Milchzucker enthält Hydratwasser, dafs man ihm nicht bei 100° entziehen kann. Wird jedoch die krystallisirte Substanz längere Zeit in der alkoholischen Lösung gekocht, so verliert sie ihr Wasser, nimmt Alkohol auf und wird dadurch amorph. Reinsch giebt an, dafs dieser Nitrolactid schon bei einer Temperatur von 75° C. fulminire, was mir jedoch nie gelang und ich mufs defshalb voraussetzen, dafs dieser von Reinsch beschriebene Körper nicht derselbe ist, den ich durch Behandlung des Milchzuckers mit dem Säuregemisch erhielt.

Ueber die Gährung des äpfelsauren Kalks.

Da wohl manche Chemiker es der Mühe werth gehalten haben, in der gegenwärtigen Jahreszeit (August) einen Vorrath von äpfelsaurem Kalk zu sammeln, um denselben auf Bernsteinsäure zu benutzen, so halte ich es für nützlich, einige weitere Erfahrungen über die Gährung des äpfelsauren Kalks den bereits mitgetheilten hinzuzufügen.

Aus gewöhnlichem Vogelbeersaft, der mit Kalkmilch bis zur Neutralisation und dann mit Bierhefe versetzt worden war, setzten sich nach 10 Tagen bei ruhigem Stehen in gewöhnlicher Temperatur aus einer ganz dunkel gefärbten Flüssigkeit farblose, mehrere Linien lange Krystalle von reinem bernsteinsaurem Kalk ab, sie waren mit einem gefärbten feinen Pulver umgeben, das aus kohlensaurem Kalk bestand.

Ich habe bemerkt, dafs die Ausbeute an Bernsteinsäure um so gröfser ist, je langsamer und ruhiger die Gährung vor sich geht; es darf defshalb der Wärmegrad bei der Gährung und die Quantität von Hefe oder von faulem Käse, welche man zuzusetzen hat, eine gewisse Grenze nicht übersteigen. Ein Viertelschoppen Bierhefe (125 Cubikcentimeter) auf 1 Pfd. trocknen äpfelsauren Kalk und 6 Pfd. Wasser zeigte sich als ein sehr gutes Verhältnifs. Die Entwickelung von Wasserstoffgas ist positiv schädlich; sie zeigt einen andern Gährungsprocefs an, in welchem keine Bernsteinsäure gebildet, oder die gebildete zerstört wird. In einem Fall, wo 19 Pfd. äpfelsaurer Kalk mit Käs, und zwar mit der doppelten Menge als sonst, der Gährung überlassen wurden, stellte sich diese den siebenten Tag aber mit so grofser Heftigkeit ein, dafs die gährende Masse durch die heftige Gasentwickelung überstieg. Das Gas, was sich entwickelte, bestand nahe zur Hälfte aus Wasserstoffgas. In diesem

Versuche wurde aus dieser grofsen Quantität äpfelsauren Kalk nicht über ein Pfd. Bernsteinsäure erhalten.

Bemerkenswerth hierbei war das Verschwinden der Essigsäure, an deren Stelle sich in der Mutterlauge eine Menge Buttersäure vorfand. Es wurden aus der Mutterlauge nahe 24—30 Unzen ölige Buttersäure (die übrigens nicht frei war von Essigsäure) dargestellt. Es entsteht hierbei noch ein anderes flüchtiges Product von ölig-ätherartiger Beschaffenheit, was man durch Destillation der die Kalksalze enthaltenden Mutterlauge gewinnt; es ist farblos, leicht löslich in Wasser und von starkem angenehmem Geruch nach borsdorfer Aepfeln, es wird durch Chlorcalcium (von dem es beträchtliche Mengen im wasserfreien Zustande löst) und kohlensaures Kali vom Wasser abgeschieden, es ist ein sog. Fermentol, von denen manche, wie Berzelius zuerst vermuthet hat, dem Alkohol oder den Aldehyden ähnliche Verbindungen seyn mögen.

Die Bildung der Bernsteinsäure erklärt sich in folgender Weise; es treten zu den Elementen von 6 Aeq. Aepfelsäure 3 Aeq. Wasser und es entstehen 4 Aeq. Bernsteinsäure, 4 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Essigsäure.

$$\left.\begin{array}{ll} 6 \text{ Aeq. Aepfelsäure} & C_{24}\,H_{12}\,O_{24} \\ 3 \text{ „ Wasser} & H_3\,O_3 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{lll} 4 \text{ Aeq. Bernsteins.} & C_{16}\,H_{12}\,O_{16} \\ 4 \text{ „ Kohlens.} & C_4\,O_8 \\ 1 \text{ „ Essigsäure} & C_4\,H_3\,O_3. \end{array}\right.$$

Wenn aus Aepfelsäure direct Buttersäure entsteht, so würden sich im Ganzen Kohlensäure und Wasserstoffgas im Volumverhältnifs von 1 : 2 entwickeln; da aber von der Kohlensäure durch den Kalk mindestens 3 Aequivalente zurückgehalten werden, so müfste man Kohlensäure und Wasserstoffgas im Verhältnifs von 10 : 8 oder von 5 : 4 Vol. erhalten.

Denkt man sich die Buttersäure aus Bernsteinsäure entstanden, so müfste sich Kohlensäure und Wasserstoffgas im Volumverhältnifs wie 2 : 1 entwickeln.

1 Aeq. Aepfelsäure $4(C_4H_2O_4) = C_{16}H_8O_{16}$ hierzu H_4O_4 $= \begin{cases} C_8H_8O_4 \text{ Butters.} \\ H_4 \\ C_8 \quad O_{16} \end{cases}$

$C_{16}H_{12}O_{20} - C_{16}H_{12}O_{20}$.

Von den 8 Aeq. Kohlensäure bleiben 3 Aeq. beim Kalk zurück.

3 Aeq. Bernsteins. $3(C_4H_3O_4) = C_{12}H_9O_{12} = \begin{cases} C_8 \quad H_8O_4 \text{ Butters.} \\ \quad H \\ C_4 \quad O_8 \end{cases}$

$C_{12}H_9O_{12}$.

Von den 4 Aeq. Kohlensäure werden 2 Aeq. beim Kalk zurückbleiben.

In verschiedenen Perioden der Gährung (begleitet von Wasserstoffgasentwickelung) ergaben sich folgende Verhältnisse von Wasserstoffgas und Kohlensäuregas :

150 H : 169 CO_2 = 4 : 4½
140 „ : 140 „ = 4 : 4
108 „ : 186 „ = 4 : 7
120 „ : 220 „ = 4 : 7½
111 „ : 221 „ = 4 : 8.

Man kann nach diesen Verhältnissen wohl annehmen, dafs die Buttersäure aus Aepfelsäure sowohl, wie aus Bernsteinsäure entsteht und das Verschwinden der letzteren scheint hiernach erklärt zu seyn.

Die folgenden Analysen sind von Hrn. Halerow mit den Producten dieses Gährungsprocesses angestellt :

1) *Essigsaures Silberoxyd.*

0,615 Grm. Silbersalz hinterliefsen beim Glühen 0,397 Silber = 69,3 pC. Silberoxyd.

0,6256 Grm. Silbersalz hinterliefsen 0,4071 Silber = 69,8 pC. Silberoxyd.

0,678 Grm. Silbersalz gaben bei der Verbrennung 0,3575 Kohlensäure und 0,1155 Wasser.

In 100 Theilen :

	berechnet	gefunden
C_4	14,4	14,3
H_3	1,8	1,9
O_3	14,3	„
AgO	69,5	69,5
	100,0	100,0.

2) *Buttersäure.*

0,2185 Grm. gaben beim Verbrennen 0,4340 Kohlensäure und 0,1820 Wasser.

In 100 Theilen :

	berechnet	gefunden
C_3	54,5	54,1
H_3	9,1	9,2
O_4	36,4	„
	100,0.	

J. L.

Bemerkung über die von Du Bois Reymond entdeckte electromotorische Kraft der Muskeln.

Herr Du Bois Reymond hat bekanntlich die merkwürdige Beobachtung gemacht, dafs durch Muskelanstrengung ein electrischer Strom erregt werden kann. Den Herren Despretz und Becquerel gelang es nicht, bei Wiederholung des Versuchs ganz günstige Resultate zu erhalten und sie glaubten defshalb die Richtigkeit der Erscheinung überhaupt in Zweifel stellen zu müssen. Es dürfte unter diesen Umständen von Interesse seyn, auf einige Versuche hinzuweisen, welche mit besserem Erfolge hier ausgeführt worden sind.

Das Galvanometer war von Kleiner in Berlin; es hatte 3000 Umwindungen eines Kupferdrahts von $\frac{1}{2}$ Millimeter Dicke. Die Enden dieses Drahts wurden nach der von Du Bois Reymond gegebenen Vorschrift mit Platinstreifen aus derselben

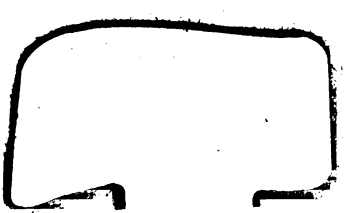
Platte geschnitten, verbunden. Jeder Streifen tauchte bleibend in ein Gefäfs, welches gesättigte Kochsalzlösung enthielt. Eine absolute und dauernde Gleichartigkeit beider Streifen liefs sich trotz dieser Vorsicht nicht erreichen. Indessen entwickelte sich beim Eintauchen der Finger in das Salzwasser gewöhnlich nur ein schwacher, bald abnehmender Strom; doch so, dafs die Nadel selten ganz zur Ruhe kam. Durch Anstrengung der Muskeln der Hand und des Arms wurden nur ungewisse Wirkungen erhalten, ganz so, wie auch die französischen Physiker gefunden hatten. Da die Nadeln ziemlich schnell oscillirte, 7—8 Secunden auf eine Schwingung, so versuchte man, das astatische System derselben zu vervollkommnen. Es gelang, die Schwingungszeit bis auf 30 Secunden zu verlangsamen, d. h. die Empfindlichkeit der Nadel auf beiläufig das 16fache zu erhöhen.

Der Einflufs der Muskelanstrengung trat dessen ungeachtet nur wenig deutlicher hervor; er zeigte sich bald mehr, bald weniger getrübt durch zufällige Abweichungen der Nadel, deren man in demselben Verhältnisse weniger Herr wird, als die magnetische Richtkraft abgenommen hat. Aus noch fortgesetzter Vervollkommnung des astatischen Systems liefs sich daher, wenigstens bei diesem Multiplikator, dessen Draht nicht ganz frei von Eisen zu seyn schien, nicht viel erwarten. — Du Bois Reymond hatte einen höheren Grad der Empfindlichkeit durch eine gröfsere Anzahl Umwindungen erreicht, was bei Versuchen dieser Art offenbar vorzuziehen ist.

Ein Weg, die von dem Berliner Physiker entdeckte Erscheinung auch mit weniger empfindlichen Instrumenten wahrzunehmen, bietet sich in der Verstärkung der durch Muskelanstrengung geweckten electromotorischen Thätigkeit dar. Sechzehn Personen, welche sich zu diesem Versuche vereinigten, fafsten sich mit befeuchteten Händen, und indem Alle gleichzeitig den rechten oder gleichzeitig den linken Arm anstrengten, bildeten sie gleichsam eine Kette von verstärkter electromotorischer Kraft.

In der That war die Wirkung auf die Nadel jetzt unzweideutig und zwar entgegengesetzt, je nachdem der rechte oder der linke Arm angestrengt wurde; die Richtung des Stroms ging stets von der Hand zur Schulter. Wesentlich ist, dafs die Muskelcontraction so lange verstärkt oder doch wenigstens angehalten werde, bis die Nadel ihren Rücklauf beginnt; dann gleichzeitiges plötzliches Nachlassen. Ungeachtet es nicht gelang, die Ablenkung über 10—12° zu treiben, so war doch die entsprechende Stromstärke grofs genug, um den zufälligen Einflüssen die Spitze zu bieten, ja eine Bewegung in entgegengesetztem Sinne aufzuhalten und selbst umzukehren.

Gieſsen, am 13. Juli 1849.

Buff.

Ausgegeben den 18. August 1849.